

## **Bakalářská práce**

Optimalizace přípravy uhlíkatých materiálů ze zemědělské biomasy  
v mikrovlnném poli

Optimization of preparation of carbon-based materials from agricultural biomass  
in microwave field

Jméno autora: Petra Cichoňová

Rok odevzdání: 2021

## **Poděkování**

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucí mé bakalářské práce Ing. Lence Matějové, Ph.D. za odborné vedení, konzultace a čas, který mi věnovala při tvorbě této bakalářské práce. Rovněž bych chtěla poděkovat Ing. Michalovi Vaštylovi, Ph.D. za pomoc v oblasti laboratorních prací týkajících se mikrovlnné pyrolýzy biomasy a fyzisorpčních měření, RNDr. Alexandru Martausovi, Ph.D. za pomoc s měřením OEA a TGA realizovaných na IET, CEET, VŠB-TUO a Mgr. Pavlíně Peikertové, Ph.D. z CNT, CEET, VŠB-TUO za měření v rámci Ramanovy spektroskopie.

Bakalářská práce vznikla za podpory projektu „Institut environmentálních technologií - Excelentní výzkum“ (reg. č. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000853) financovaného z EFRR. Experimentální výsledky byly získány s využitím velké výzkumné infrastruktury ENREGAT podporované MŠMT (č. projektu LM2018098).

## Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá přípravou uhlíkatých materiálů mikrovlnnou pyrolýzou dvou odpadních zemědělských surovin – kukuřičného klasu a jader plodů mombínu červeného. Jsou studovány termo-chemické vlastnosti obou odpadních surovin. Optimalizací jednotlivých parametrů přípravy/mikrovlnné pyrolýzy (tj. hmotnosti vsádky suroviny - 20 g *versus* 60 g, atmosféry dusíku – průtočně *versus* vsádkově a přidavku aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$ ) jsou získány biouhly a aktivní uhlíky, je charakterizováno jejich prvkové a chemické složení, texturní a strukturní vlastnosti. Je rovněž hodnocen vliv jednotlivých parametrů přípravy/mikrovlnné pyrolýzy u obou odpadních surovin na složení pyrolýzního plynu.

Bylo zjištěno, že obě suroviny mají podobné prvkové složení a rovněž obsahují stejné množství fixního uhlíku a prchavé hořlaviny, kukuřičný klas však obsahuje více popela a méně vlhkosti než jádra plodů mombínu červeného. Biouhly připravené z kukuřičného klasu mají menší obsah fixního uhlíku a vyšší obsah popela než biouhly připravené z jader plodů mombínu červeného. Přídavek aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$  ke kukuřičnému klasu bez ohledu na vsádku snižuje množství fixního uhlíku a zvyšuje množství prchavé hořlaviny v připraveném aktivním uhlíku, což svědčí o tom, že pyrolýza této aktivované suroviny v mikrovlnném poli by mohla probíhat o pár minut déle. Přídavek aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$  k jádrům plodů mombínu červeného ve 20 g vsádce snižuje množství fixního uhlíku a zvyšuje množství prchavé hořlaviny, což indikuje k prodloužení doby pyrolýzy, v 60 g vsádce snižuje množství fixního uhlíku a zvyšuje množství popela v aktivním uhlíku, což indikuje buď strukturní změny nebo nedostatečné vymytí aktivátoru přecházejícího do popela. Zatímco biouhly z obou surovin jsou mikroporézní materiály s nehomogenní nízkopovrchovou sítí mesopórů/makropórů, aktivní uhlíky jsou vysoce mikroporézní-mesoporézní materiály. Přídavek aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$  k oběma surovinám přispívá k vytvoření rozsáhlé vysokopovrchové sítě mesopórů (zejména s velikostí  $< 20 \text{ nm}$ ) a zvětšení velikosti mikropórů aktivních uhlíků, významnější vliv na objem mikropórů však nemá. Lepší texturní vlastnosti vykazují biouhly z kukuřičného klasu, ale aktivní uhlíky z jader plodů mombínu červeného. Míru grafítizace uhlíkatých materiálů nelze jednoznačně zhodnotit. Co se týče složení pyrolýzního plynu, přídavek aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$  k oběma surovinám vede ke zvýšení produkce  $\text{H}_2$  a snížení produkce  $\text{CH}_4$ . Změna hmotnosti vsádky suroviny s aktivátorem (z 20 g na 60 g) vede ke zvýšení produkce  $\text{CO}_2$  a snížení produkce  $\text{CO}$ .

**Klíčová slova:** zemědělská biomasa, kukuřičný klas, jádra plodů mombínu červeného (*Spondia purpurea*), mikrovlnná pyrolýza, biouhel, aktivní uhlík, porozita, pyrolýzní plyn

## Abstract

This bachelor thesis deals with preparation of carbonaceous materials by microwave pyrolysis of two waste agricultural raw materials - corn cob and red mombin seeds. Thermochemical properties of both raw materials are studied. Via optimizing of individual parameters of preparation/microwave pyrolysis (*i.e.* weight of raw material batch - 20 g *versus* 60 g, nitrogen atmosphere - flow *versus* batch and addition of activating agent  $\text{ZnCl}_2$ ) biochars and activated carbons are prepared, their elemental and chemical composition, textural and structural properties are characterized. The effect of individual parameters of preparation/microwave pyrolysis of both waste raw materials on the composition of pyrolytic gas is also evaluated.

It was revealed that both raw materials possess similar elemental composition and contain the same amount of fixed carbon and volatile combustibles, but the corn cob contains more ash and less moisture than red mombin seeds. Biochars prepared from corn cob show lower fixed carbon content and higher ash content than biochars prepared from red mombin seeds. The addition of activating agent  $\text{ZnCl}_2$  to corn cob, regardless of the raw material mass, reduces the fixed carbon content and increases the volatile combustibles content in prepared activated carbon, suggesting that pyrolysis of this activated feedstock in a microwave field could take few minutes longer. The addition of  $\text{ZnCl}_2$  to red mombin seeds in 20 g batch reduces the fixed carbon amount and increases the volatile combustibles amount, which indicates prolonged pyrolysis time, in 60 g batch reduces the fixed carbon amount and increases the ash amount, indicating carbon structural changes or insufficient removal of activator transferred to ash. While biochars from both raw materials are microporous materials with inhomogeneous low-surface mesopore/macropore network, activated carbons are highly microporous-mesoporous materials. The addition of  $\text{ZnCl}_2$  to both raw materials contributes to formation of extensive high-surface mesopore network (with pore-size  $< 20$  nm) and enlargement of micropore-size of activated carbons, but does not affect the micropore volume. Biochars from corn cob, but activated carbons from red mombin seeds are the best from the texture view. The rate of carbon graphitization cannot be clearly evaluated. Regarding the composition of pyrolytic gas, the addition of  $\text{ZnCl}_2$  to both raw materials leads to the increase in  $\text{H}_2$  production and decrease in  $\text{CH}_4$  production. Changing the weight of raw material with activator (from 20 g to 60 g) leads to the increase in  $\text{CO}_2$  production.

**Keywords:** agricultural biomass, corn cob, red mombin seeds (*Spondia purpurea* seeds), microwave pyrolysis, biochar, activated carbon, porosity, pyrolytic gas

## Seznam zkratek a symbolů

AC – aktivní uhlík

B – biouhel

BET – Brunauer, Emmet, Teller (metoda vyhodnocení povrchu pevných látek)

BJH – Barret, Joyner, Hallenda (metoda vyhodnocení distribuce velikosti pórů pevných látek)

CC – odpadní kukuřičný klas

FTIR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

GC – plynová chromatografie

NB – inertní atmosféra dusíku vytvořena vsádkově (z angl. nitrogen batch)

NF – inertní atmosféra dusíku vytvořena průtočně (z angl. nitrogen flow)

OEA – organická elementární analýza

$p/p_0$  – relativní tlak

RMS – odpadní jádra plodů mombínu červeného (*Spondias Purpurea*)

$S_{BET}$  – specifický povrch

$S_{meso}$  – povrch mesopórů

TGA – termogravimetrická analýza

$V_{mikro}$  – objem mikropórů

$V_{net}$  – celkový objem pórů

XRD – difrakce rentgenového záření

## Obsah

1	ÚVOD .....	1
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	2
2.1	Pyrolýza .....	2
2.1.1	Průběh pyrolýzy.....	2
2.1.2	Produkty pyrolýzy .....	3
2.1.3	Rozdělení pyrolýzy.....	4
2.2	Speciální metody pyrolýzy .....	4
2.2.1	Plazmová pyrolýza .....	4
2.2.2	Vakuová pyrolýza.....	4
2.2.3	Hydropyrolýza .....	5
2.3	Mikrovlnná pyrolýza.....	5
2.3.1	Definice .....	5
2.3.2	Princip ohřevu materiálů mikrovlnným zářením.....	5
2.3.3	Přednosti a negativa mikrovlnné a konvekční pyrolýzy.....	6
2.4	Pevný produkt pyrolýzy .....	7
2.5	Literární rešerše na přípravu uhlíkatých materiálů pyrolýzou jader plodů mombínu červeného ( <i>Spondias purpurea</i> ) a kukuřičného klasu.....	9
2.6	Metody charakterizace fyzikálně-chemických vlastností produktů pyrolýzy .....	18
2.6.1	Fyzikální adsorpce inertních plynů.....	18
2.6.2	Termogravimetrická analýza (TGA) .....	21
2.6.3	Organická elementární analýza (OEA).....	22
2.6.4	Ramanova spektroskopie .....	23
2.6.5	Plynová chromatografie (GC) .....	24
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	25
3.1	Příprava odpadních zemědělských surovin pro mikrovlnou pyrolýzu .....	25
3.2	Optimalizace parametrů přípravy/mikrovlnné pyrolýzy.....	28
3.3	Mikrovlnná pyrolýza.....	29
3.4	Charakterizace odpadní zemědělské biomasy a produktů mikrovlnné pyrolýzy.....	32
3.4.1	Fyzikální adsorpce dusíku při 77 K.....	32
3.4.2	Termogravimetrická analýza (TGA) .....	33
3.4.3	Organická elementární analýza (OEA).....	34

3.4.4	Ramanova spektroskopie .....	35
3.4.5	Plynová chromatografie (GC) .....	36
4	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	37
4.1	Termo-chemické vlastnosti odpadní zemědělské biomasy a připravených uhlíkatých materiálů .....	37
4.2	Chemické složení a strukturní vlastnosti odpadní zemědělské biomasy a připravených uhlíkatých materiálů .....	41
4.3	Vliv optimalizovaných parametrů přípravy/mikrovlnné pyrolýzy na texturní vlastnosti uhlíkatých materiálů .....	43
4.4	Vliv optimalizovaných parametrů přípravy/mikrovlnné pyrolýzy na složení pyrolýzního plynu .....	50
5	ZÁVĚR.....	52
6	SEZNAM OBRÁZKŮ .....	54
7	SEZNAM TABULEK.....	56
8	LITERATURA.....	57

# 1 ÚVOD

Aktuálními tématy řešenými v oblasti ochrany životního prostředí je redukce odpadů a snížení využívání fosilních paliv. Odpadové hospodářství se v současné době zaměřuje na efektivitu, jak zvýšit materiálové využití odpadů a tím pádem snížit celkové množství odpadu ukládaného na skládku. Je nutné, aby nové technologie byly zaměřeny na zpracování odpadu, který lze využít nejen materiálově, ale i energeticky [1]. Využívání fosilních paliv pramení z rychlého rozvoje a pokroku lidstva a potřeby lidstva využívat energii jako hybnou sílu pro rozvoj celosvětového průmyslu a řízení dopravy. Hlavním zdrojem této energie jsou zejména primární zdroje, fosilní paliva. Současný enormní nárůst populace a politicko-ekonomické dění ve světě má za následek nárůst spotřeby energie k udržení rozvoje a prosperity všech zemí na světě. Tento enormní nárůst poptávky energie zapříčiňuje snižování zásob neobnovitelných zdrojů, fosilních paliv, a má negativní vliv na životní prostředí [2].

Jednou z možných technologií pro energetické využití odpadu je metoda termického zpracování - pyrolýza. Pyrolýza patří mezi základní metody termického zpracování, mezi které se řadí i zplyňování a spalování. Těmito termickými postupy bývají nebezpečné látky obsažené v hořlavých odpadech přeměněny na látky, které jsou pro zdraví méně škodlivé [3].

Pyrolýza se jeví jako nejúčinnější proces pro zneškodňování nebezpečného odpadu, jako jsou pneumatiky, plastový a zdravotnický odpad a odpad z biomasy, který je produkován ve velkém množství rozvíjející se civilizace. Odpad z hospodářských zvířat a zemědělství je velice cenná surovina pro výrobu pyrolýzního plynu, pevného uhlí a pyrolýzního oleje pro výrobu energie. Dále produkty pyrolýzního procesu snižují nebezpečné látky v životním prostředí, snižují nebo úplně odstraňují škodlivé látky v půdě a vodě, a v neposlední řadě je pyrolýzní surovina zdrojem energie místo neobnovitelných zdrojů, fosilních paliv. Ve srovnání s ostatními termickými metodami jako je spalování a zplyňování emituje pyrolýza do ovzduší menší množství znečišťujících látek, tím je pro životní prostředí mnohem přijatelnější. V současné době je pyrolýza alternativou k ukládání odpadů na skládky, spalování zdraví škodlivých látek a odpadů z biomasy [2].



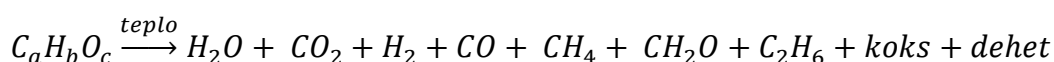
## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Pyrolýza

**Definice.** Dle technické normy ČSN 06 3090 (Zařízení pro termické odstraňování a energetické zneškodňování odpadů) je pyrolýza definována jako tepelný rozklad organických látek za nepřístupu vzduchu v reakčním prostoru, při kterém se rozkládají vysokomolekulární organické látky na jednodušší nízkomolekulární organické látky a koks při teplotách v rozmezí 500–1000°C. [3]

Podstatou celého procesu je ohřev vstupního materiálu nad mez tepelné stability přítomných organických látek. Důsledkem ohřevu je štěpení vysokomolekulárních látek na stabilní nízkomolekulární látky a tuhý zbytek. Tento proces termického rozkladu platí pro všechny materiály organického původu, ať už se jedná o přirozené materiály (kompost, biomasa) nebo o materiály umělého původu (polymery, pryže). Z ekologického hlediska je pyrolýza považována za přijatelnou technologii oproti spalování, protože méně znečišťuje ovzduší. Díky vysokým teplotám pyrolýzního procesu je stabilita organických látek nižší, a tím pádem jsou nežádoucí toxické látky rozloženy na látky, které jsou snadněji zpracovatelné, nebo na neškodné sloučeniny. Při pyrolýzním procesu vznikají plynné produkty ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , TOC a jiné těkavé látky), pyrolýzní olej a pyrolýzní uhlík (koks, biouhel, aktivní uhlík). Všechny výchozí produkty se využívají především v energetice a v průmyslu. [4]

Pyrolýzní proces můžeme obecně charakterizovat rovnicí [3]:



#### 2.1.1 Průběh pyrolýzy

Průběh pyrolýzního procesu je závislý zejména na druhu vstupního materiálu a jeho vlastnostech, množství obsažené vody ve vstupním materiálu, teplotě pyrolýzního procesu a reakční době [4]. Pyrolýza obecně probíhá v závislosti na teplotě ve třech stupních:

- sušení
- karbonizace
- tvorba plynu

**Tabulka 1** Chemické procesy pyrolýzního zpracování [5,6].

Teplota (°C)	Chemické reakce
100–200	Termické sušení a fyzikální odštěpení vody
250	Desulfurace, deoxidace, odštěpení vázané H <sub>2</sub> O a CO <sub>2</sub> , začátek odštěpování H <sub>2</sub> S a depolymerace
340	Štěpení alifatických uhlovodíků, vznik jiných alifatických uhlovodíků a CH <sub>4</sub>
380	Karbonizační fáze
400	Štěpení vazeb C–O a C–N
400–600	Přeměna bitumenových složek na dehet a pyrolýzní olej
> 600	Krakování za vzniku plyných uhlovodíků s krátkým uhlíkovým řetězcem a vznik aromatů

### 2.1.2 Produkty pyrolýzy

Největší množství pyrolýzních produktů vzniká při teplotách od 200°C do 500°C, kdy dochází ke štěpení a přeměně bočních řetězců vysokomolekulárních organických látek na kapalné, plyné a pevné organické látky [4]. Složení a kvalita produktů je závislá na provozních parametrech procesu, jako je teplota, tlak, doba pyrolýzy, velikost vsádky, použití katalyzátoru a přídavného paliva [3].

Jak již bylo zmíněno výše, během pyrolýzního procesu vznikají produkty jako je pyrolýzní olej, pyrolýzní plyn a pyrolýzní uhlík (koks, biouhel, aktivní uhlík) [5].

**Pyrolýzní olej** vzniká při nižších teplotách pyrolýzy. Je to směs, kterou tvoří nespočet látek. Mezi významné látky patří fenolové sloučeniny, furfural a jeho deriváty, organické kyseliny a jiné. Jeho hlavní využití je přeměna tepelné energie na elektrickou při jeho spalování. Současně s pyrolýzním olejem také vzniká těžký a lehký dehet, střední olej, karbonizační benzín nebo pyrolýzní voda. Těžký dehet má vysoký obsah popelovin a uhelného prachu. Jeho část bývá využívána jako palivo pro ohřev reaktoru [5].

**Pyrolýzní plyn** vzniká při vyšších teplotách a je primárně složen z vodíku, metanu, oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého. Pyrolýzní plyn se dá použít například pro vytápění v reaktorech [3].

**Pyrolýzní uhlík**, který vzniká při pyrolýze, závisí na původu a vlastnostech vstupní suroviny. Jedná-li se o suroviny anorganického původu, vzniká pyrolýzní koks. Připravený

uhlík z materiálu organického původu se nazývá biouhel. Mezi pevné produkty patří také aktivní uhlík.

### 2.1.3 Rozdělení pyrolýzy

V závislosti na výhřevu se pyrolýza dělí na pomalou (konvekční) a rychlou (mžikovou). Základem **pomalé (konvekční) pyrolýzy** je ohřev materiálu zhruba 5–7°C za minutu. Vstupní surovina se zahřívá na teplotu okolo 500°C a v reakčním prostoru zůstává přibližně půl hodiny. Pomalá pyrolýza se používá zejména pro získání vyššího podílu pevného produktu (pyrolýzního uhlíku) [4,5].

**Rychlá pyrolýza** je založena na mžikovém ohřevu vstupní suroviny v intervalu mezi 500–1000°C za minutu. Z důvodu rychlého ohřevu je zapotřebí vstupní materiál rozdrtit na malé kousky, řádově několik milimetrů. Rychlá pyrolýza je využívána zejména k získání kapalného produktu (pyrolýzního oleje) a za vyšších teplot plynného produktu [4,5].

## 2.2 Speciální metody pyrolýzy

### 2.2.1 Plazmová pyrolýza

Plazmová pyrolýza je druh pyrolýzy, při kterém dochází k zahřívání odpadu velmi vysokými teplotami přesahující 1000°C pomocí plazmy bez přístupu vzduchu. Produktem plazmové pyrolýzy je zejména přeměna odpadu na plynný produkt (CO a H<sub>2</sub>). Vlastnosti produktů plazmové pyrolýzy jsou dobře předvídatelné, a proto jsou vhodné pro energetické a materiálové využití. Tato technologie je velmi ekologická a nemá velké dopady na lidské zdraví, ani životní prostředí. Nicméně plazmová technologie je energeticky vysoce náročná, a proto jediné její významné využití je v oblasti likvidace nebezpečného odpadu [5,6].

### 2.2.2 Vakuová pyrolýza

Vakuová pyrolýza byla vyvinuta v Kanadě společností Pyrovac na University of Laval. Česky se nazývá ‘etážová pec’, což je kontinuální reaktor rozdělený na několik pater. Výhodou této metody je, že je možno zpracovávat vstupní materiály většího průměru a také, že dané reakce probíhají za velmi sníženého tlaku, který vytvoří dobré inertní prostředí [6].

### 2.2.3 Hydropyrolyza

Metoda je založena na kombinaci pyrolýzy a hydrokrakování. Dvnitř reaktoru jsou přidávány atomy vodíku, které mají za úkol snížit obsah kyslíku v kapalně složce pyrolýzních produktů (bio–olejů) v jednom procesním kroku. Hydropyrolyza by mohla být novým způsobem výroby kapalných uhlovodíků, ale pro zajištění kvalitní hydrogenace je zapotřebí vysokých tlaků, které mají za důsledek vznik více pevných produktů než kapalných [6].

## 2.3 Mikrovlnná pyrolýza

### 2.3.1 Definice

Mikrovlnná pyrolýza je relativně novou metodou, využívá k ohřevu/tepelnému rozkladu složek vstupní suroviny na pyrolýzní produkty za nepřístupu vzduchu mikrovlnné záření. Tato metoda byla původně vyvinuta v Hainault ve Velké Británii, kde se ukázalo, že mikrovlnná pyrolýza je efektivní metoda znovuzískávání a recyklace chemikálií z různých druhů problematických odpadů, jako je například plast, splaškový odpad a kávové slupky. Předmětem této metody je smíchání vstupní suroviny (odpadního materiálu) s materiálem, který velmi dobře absorbuje mikrovlnné záření, jako je např. částicový uhlík. Částicový uhlík absorbuje mikrovlnnou energii, a tím vytvoří dostatečnou tepelnou energii k dosažení určitých teplot potřebných k zahájení pyrolýzy. V důsledku mikrovlnného ohřevu je vstupní surovina za nepřístupu vzduchu rozložena na menší molekuly. Výsledné těkavé produkty rekondenzují na pyrolýzní olej nebo se shlukují jako nekondenzovatelný pyrolýzní plyn [7].

### 2.3.2 Princip ohřevu materiálů mikrovlnným zářením

Mikrovlnné záření je typ elektromagnetického záření, které má vlnové délky v rozmezí od 1 m do 1 mm a s frekvencí 0,3-300 GHz. Pásmo těchto vln je široce regulováno v oblasti pro lékařské, vědecké a průmyslové účely na národní a mezinárodní úrovni. Pro průmyslové zpracování mikrovlnného ohřevu se využívají frekvence 0,915 GHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz a 24,124 GHz [8]. Mikrovlnný ohřev lze považovat za dielektrické topení, které se vyznačuje vysokofrekvenčními a mikrovlnnými frekvenčními vlnami. Vzájemné působení nabitých částic v daných materiálech s elektrickým polem elektromagnetického záření způsobuje, že se tyto materiály začnou zahřívat. Teplo, které je vytvořeno touto vzájemnou interakcí, způsobují dva odlišné efekty. Prvním efektem je, že v případě polární molekuly dochází k rotaci permanentních a indukovaných dipólů při pokusu se vyrovnat

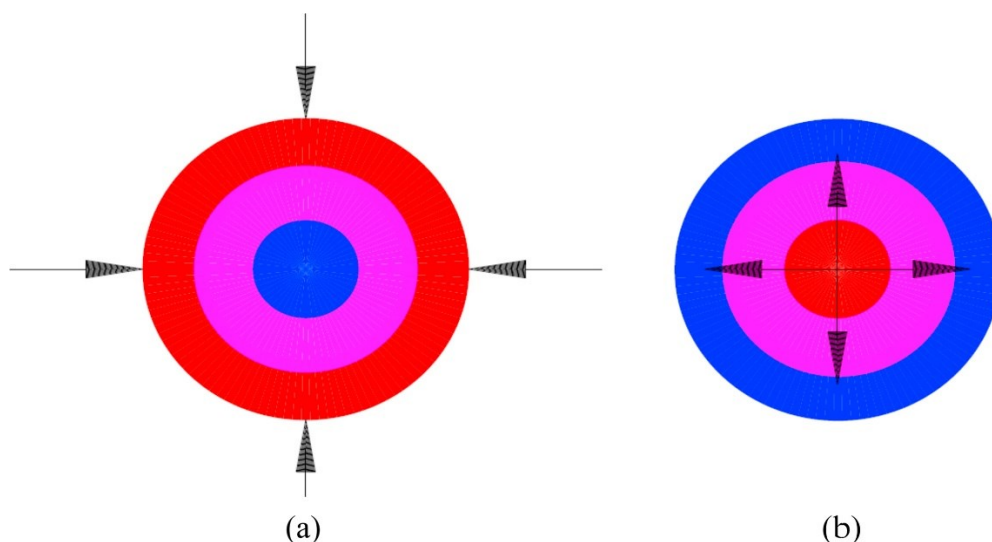
střídavému pólu. Tento molekulární pohyb vytváří tření mezi rotující permanentní a indukovanou molekulou, kde výsledná energie je rozptýlená jako teplo (dipolární polarizace). Tento efekt je výstižný pro vodu a jiné polární kapaliny. Druhý efekt nastává u pevných dielektrických materiálů, které obsahují volně se pohybující nabitě částice. Příkladem jsou  $\pi$ -elektrony v uhlíkatých materiálech, kde je indukován proud procházející fází s elektromagnetickým polem. Elektrony se však nemohou spojit se změnami elektrického pole, proto se vytvořená energie rozptýlí ve formě tepla v důsledku Maxwell – Wagnerova jevu [9].

Materiály, které navzájem působí s mikrovlnami za účelem výroby tepla, se nazývají mikrovlnné absorbéry. Materiál, který je schopný se zahřívat v přítomnosti mikrovlnného záření, je definován jeho tečnou dielektrické ztráty  $\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$  [9]. Parametr tangens dielektrické ztráty určuje množství rozptýlené elektromagnetické energie dielektrického materiálu do tepla. Je určen poměrem faktoru dielektrické ztráty (imaginární permitivita)  $\varepsilon''$  k dielektrické konstantě (relativní skutečná permitivita)  $\varepsilon'$  [8]. Dielektrická konstanta určuje, kolik dopadající elektromagnetické energie se odráží a kolik energie se absorbuje zpracovaným materiálem. Faktor dielektrické ztráty měří rozptyl elektrické energie ve formě tepla v materiálu. Optimální hodnoty pro přeměnu mikrovlnné energie na tepelnou energii spočívají v kombinaci středních hodnot  $\varepsilon'$  a vysokých hodnot  $\varepsilon''$  [9]. Tangens dielektrické ztráty se využívá k charakterizaci absorpce mikrovlnného záření [8].

### 2.3.3 Přednosti a negativa mikrovlnné a konvekční pyrolýzy

**Mikrovlnná pyrolýza:** Výhodou mikrovlnného ohřevu je rychlé, objemové a rovnoměrné zahřívání suroviny. Jedná se o bezkontaktní techniku, která má kratší dobu zpracování suroviny s úsporou energie. Lehké složky se z pyrolyzované suroviny lépe uvolňují a tím vytvářejí více pórů v pyrolýzním uhlíku. Nevýhodou je, že v důsledku působení mikroplazmy a nehomogenity suroviny se mohou vytvářet žhavá místa (tzv. hot spoty) v objemu suroviny, dále špatná detekce a regulace teploty a možný únik mikrovln.

**Konvekční pyrolýza:** Výhodou konvekčního ohřevu je celkově dobrý vyspělý proces a snadné škálování, jeho výhodou je relativně vysoký tepelný rozdíl mezi vnějším povrchem a vnitřkem částice. Nevýhodami konvekční pyrolýzy je neúčinnost odstraňování plynných produktů, malý objem pórů v pyrolýzním uhlíku (V důsledku ukládání uhlíku, který vzniká za neúplného vyvinutí adsorbovaných molekul při regeneraci povrchu uhlíku. Tyto molekuly zůstávají uvnitř struktury a za vysoké teploty se rozkládají v uhlíkový zbytek bránící tvorbě mikroporézní sítě) a vysoké náklady na provoz [8].



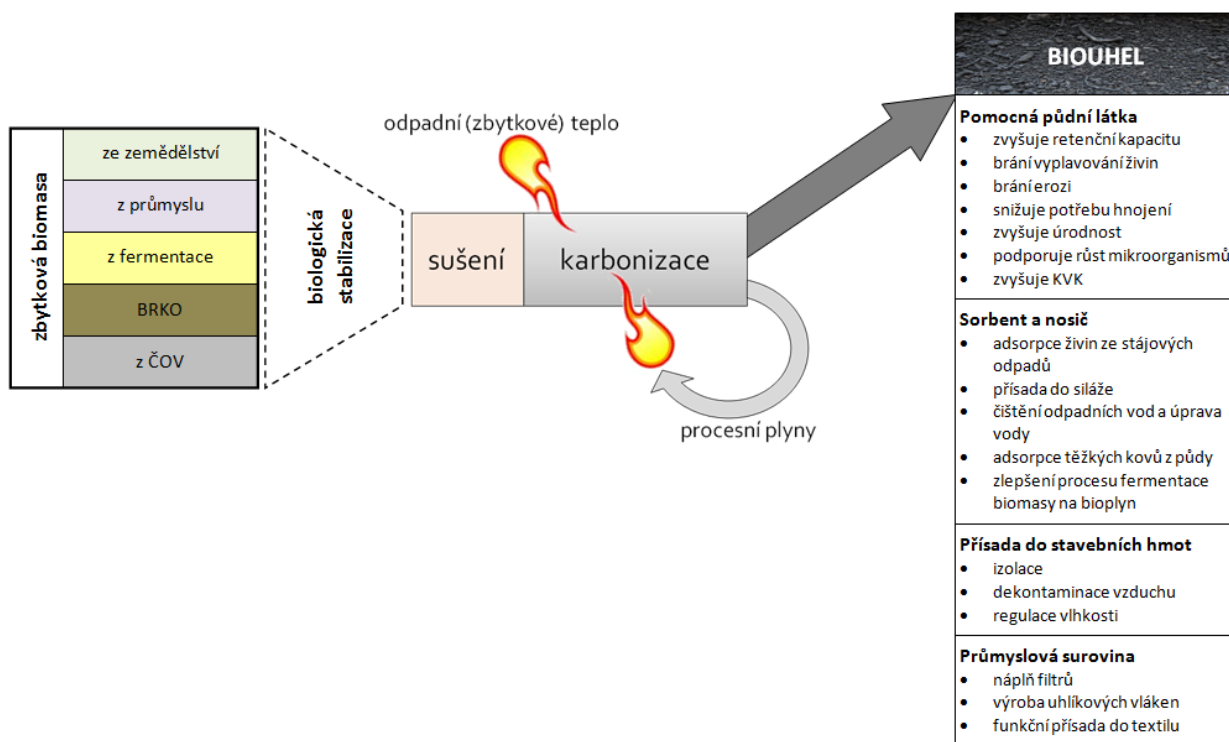
**Obrázek 1** Schéma teplotního profilu a směru přenosu tepla (a) konvekčního ohřevu a (b) mikrovlnného ohřevu [8].

## 2.4 Pevný produkt pyrolýzy

**Pyrolýzní uhlík** je pevný stabilní uhlík z pyrolýzy, který lze podle typu zpracovávané suroviny nazývat také jako biouhel (z biomasy), pyrolýzní koks (z vedlejších produktů zpracování uhlí a ropy, pneumatik a plastů) či aktivní uhlík (v průběhu pyrolýzy je uhlík aktivován např. vodní parou, či je získán pomocí chemické či fyzikální aktivace). Pevný uhlík lze vyrobit různými termochemickými procesy, nejen pyrolýzou, ale i torefikací nebo zplyňováním. Mezi hlavní parametry, které se podílejí na výsledných materiálových a funkčních vlastnostech pyrolýzního uhlíku je teplota pyrolýzního procesu, ovlivňující probíhající chemické reakce, a typ a forma zpracovávané suroviny/odpadu, které ovlivňují výsledné fyzikálně-chemické vlastnosti pyrolýzního uhlíku (např. velikost specifického povrchu pórů, celkovou porositu a objem mikropórů, míru grafitizace, povrchové funkční skupiny aj.) [10].

**Biouhel**, jakožto pevný stabilní uhlíkatý produkt pyrolýzního procesu, případně i jiné termochemické transformace za nepřístupu vzduchu (např. torefikace), se připravuje z odpadních materiálů organického původu (tj. z biomasy), které jsou velmi bohaté na uhlík, například z lignocelulózy, živočišného hnoje, zemědělského a lesního odpadu, průmyslového bioodpadu, odpadních kalů, vodních organismů, živočišných zbytků, skořápek korýšů aj. Lze jej zpravidla vrátit zpět do přírody. Může být obohacen o množství výživných prvků

v závislosti na zpracovávané surovině/odpadu, a proto se biouhel využívá jako surovina pro výživu plodin, za účelem snížit používání hnojiv [11]. Dále může biouhel posloužit k energetickému zahušťování biomasy či snižování nebezpečných látek v půdě a ve vodě, což se odvíjí od jeho většího specifického povrchu, vyšší hodnoty spalného tepla a vyššího obsahu uhlíku. Během pyrolýzního procesu mohou být tyto vlastnosti ovlivněny typem ohřevu vytvářející teplo, které je pohlcováno biomasou. Mezi faktory ovlivňující vlastnosti a kvalitu vyrobeného biouhlu patří typ biomasy a parametry pyrolýzního procesu (tj. teplota, rychlost zahřívání a doba přípravy/rezidenční čas produktů pyrolýzy). Právě parametry pyrolýzního procesu mohou být významně ovlivněny zvoleným způsobem produkce tepla, tj. konvekční či mikrovlnnou pyrolýzou [12].



**Obrázek 2** Schéma produkce biouhlu [13].

**Aktivní uhlík** se připravuje procesem, který obsahuje dva kroky (karbonizaci/pyrolýzu a aktivaci). Pyrolýzováním (karbonizací) odpadní suroviny/biomasy uhlík zpravidla nemá dostatečně vyvinuté póry, a proto se přidává buď přímo k odpadní surovině/biomase, či po prvním stupni karbonizovanému uhlíku aktivační činidlo za účelem zvětšení celkového objemu pórů, zvětšení objemu mikropórů a tím zvýšení povrchové plochy produkovaného uhlíku. Aktivací často dochází i k modifikaci povrchové funkcionalizace a ovlivnění míry grafitizace uhlíku.

Existují dva typy aktivace - chemická a fyzikální. V rámci chemické aktivace se přidává chemické činidlo (např. oxid kovu, alkalický oxid či kyselina) [14]. Mezi nejběžnější chemické aktivátory patří  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nebo  $\text{FeCl}_3$  [15]. Nevýhodou chemické aktivace je, že prodražuje proces získávání uhlíku a může docházet ke znečištění životního prostředí (zejména vod). Fyzikální aktivace se provádí za zvýšených teplot s přidavkem oxidačního činidla (páry nebo  $\text{CO}_2$ ) a je šetrnější k životnímu prostředí. Příprava aktivního uhlíku fyzikální aktivací má vysokou podobnost s pyrolyzováním [14].

Aktivní uhlík je odolný vůči vysokému tlaku díky silné hydrotermální a acidobazické stabilitě, vyznačuje se odolností proti oxidům kovů díky hydrotermální setrvačnosti a má dlouhou životnost, což umožňuje jeho použití ve velkém množství. Díky své velké povrchové ploše a porózitě se uplatňuje jako sorbent pro úpravu vody a čištění vzduchu [15,16].

## **2.5 Literární rešerše na přípravu uhlíkatých materiálů pyrolýzou jader plodů mombínu červeného (*Spondias purpurea*) a kukuřičného klasu**

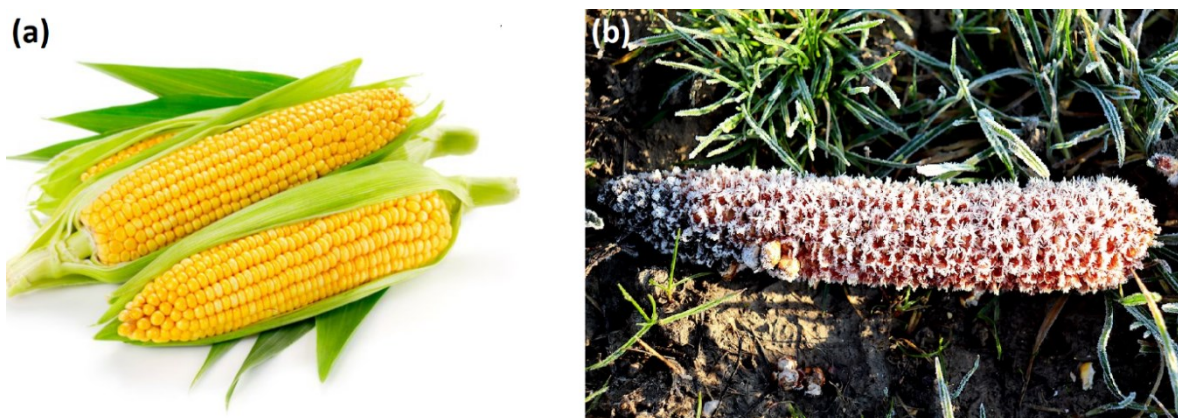
**Mombín červený** (latinsky *Spondias purpurea*, anglicky Red mombin) patří mezi střední stromy tropů Ameriky, dorůstá výšky 10–25 m. Plodem je jedlá vejčitá peckovice v délce 3–5 cm a šířce 2–3,5 cm (Obrázek 3a). Plod se konzumuje bez slupky. Nelze jej dlouho skladovat. V době zralosti přechází z barvy zelené do červena až fialové (výjimečně do žluta). Šťavnatá, ovšem ale poněkud moučná dužina plodu má žlutooranžovou barvu. Plod obsahuje jediné větší jádro, je bohatý na vitamíny B a C [16]. V současné době jsou odpadní jádra plodů mombínu červeného (anglicky Red mombin seed, RMS) (Obrázek 3b) likvidovány nelegálně jejich podpalováním, což má negativní dopad na životní prostředí, zejména na znečištění ovzduší a půdy. Jádra plodů mombínu červeného mají vysoký obsah celulózy, hemicelulózy a ligninu. Díky těmto složkám mohou být odpadní jádra použita pro výrobu aktivního uhlíku s vysokou agregační hodnotou používaného jako adsorpční materiál pro úpravu vody [17].





**Obrázek 3** Fotografie (a) plodů mombínu červeného a (b) odpadních jader plodů mombínu červeného [17].

**Kukuřice** (latinsky *Zea mays L.*, anglicky Corn, Obrázek 4a) patří do čeledi lipnicovité skupiny Maydeae. Jedná se o různorodou teplomilnou plodinu, jejíž klas dosahuje průměrné délky 20 cm. Díky výživné hodnotě, snadné přepravě a dobré přizpůsobivosti v rozdílných pěstitelských podmínkách je kukuřice hlavní plodinou středoamerických a karibských kultur. Na území Evropy se kukuřice dostala koncem 15. století. Kukuřice je velmi bohatá na škrob, který se využívá v dílčích odvětvích průmyslu (papírnictví, stavebnictví, chemický a farmaceutický průmysl) [18]. Kukuřice je jednou z hlavních plodin pěstovaných v USA a Kanadě. Každoročně se zde generuje obrovské množství zbytků kukuřice ve formě kukuřičných stonků a kukuřičných klasů. V současné době se stonek kukuřice používá jako hnojivo nazpátek do půdy, nebo jako palivo pro výrobu energie. Stále však přebývá velké množství kukuřičné biomasy (například kukuřičných klasů, anglicky Corn cob, CC, Obrázek 4b), které je zapotřebí bezpečně zlikvidovat. Pyrolýzní produkty z biomasy jsou nejčastěji využívány jako alternativní zdroj energie a paliv [19].



**Obrázek 4** Fotografie (a) kukuřičného klasu a (b) odpadního klasu [18,20].

Zhu a spol. [21] připravovali biouhel mikrovlnou pyrolýzou kukuřičného řízku/stonku. Cílem jejich studie bylo prozkoumat vliv teploty a doby mikrovlnné pyrolýzy na vlastnosti, chemické složení a velikost částic připravených biouhlů za účelem vytvoření modelu pro množství požadovaných funkčních skupin. Rozemletý kukuřičný řízek o velikosti jádra 0,5–4 mm vložili do křemenné baňky a následně dovnitř mikrovlnné trouby. Před zahájením pyrolýzy byla aparatura proplachována dusíkem v průtoku 1000 ml/min po dobu 30 min za účelem vytvoření inertní atmosféry. Poté následovala pyrolýza, která probíhala 10–20 min při výkonu mikrovlnné trouby 700 W a teplotě pyrolýzy 516–684°C. Připravené biouhly byly charakterizovány pomocí elementární analýzy, infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a měření specifického povrchu fyzisorpcí dusíku při 77 K. Výzkum odhalil, že největší výtěžek biouhlu je získán při teplotě 516°C, délce pyrolýzování 15 min při velikosti jádra kukuřičného řízku 2 mm. Elementární analýza odhalila, že teplota má významný vliv na elementární složení biouhlu. Obsah C rostl se zvyšující se teplotou, zatímco obsah H a O se snižoval (Tabulka 1). Analýza specifického povrchu biouhlů prokázala, že vyšší teplota a retenční čas zlepšují strukturu pórů připraveného biouhlu a maximální povrchová plocha biouhlu činila 45 m<sup>2</sup>/g při teplotě 600°C (Tabulka 2). Dále bylo zjištěno, že velikost zpracovávaných částic kukuřičného řízku nemá významný vliv na povrchovou funkcionalitu biouhlu. FTIR spektra indikovaly ztrátu lignocelulózových funkčních skupin ze surové biomasy na pyrolýzní biouhel. Ve srovnání s konvekčním ohřevem se jeví mikrovlnný ohřev jako dobrý způsob pro úpravu specifického povrchu a distribuce velikosti pórů biouhlu.

**Tabulka 1** Elementární analýza pyrolýzního biouhlu získaného z kukuřičného řízku [21].

Vlastnosti	Biouhel - 550°C	Biouhel - 650°C
C (hm.%)	68,01	81,47
H (hm.%)	1,84	0,72
N (hm.%)	0,74	0,69
Ó (hm.%)	5,94	4,38
S (hm.%)	0,05	0,04
Molární poměr O/C	0,12	0,07
Molární poměr H/C	0,32	0,11
Popel (hm.%)	23,42	12,70

**Tabulka 2** Porézní vlastnosti biouhlů z kukuřičného stonku získané za různých pyrolýzních podmínek v mikrovlnném poli [21].

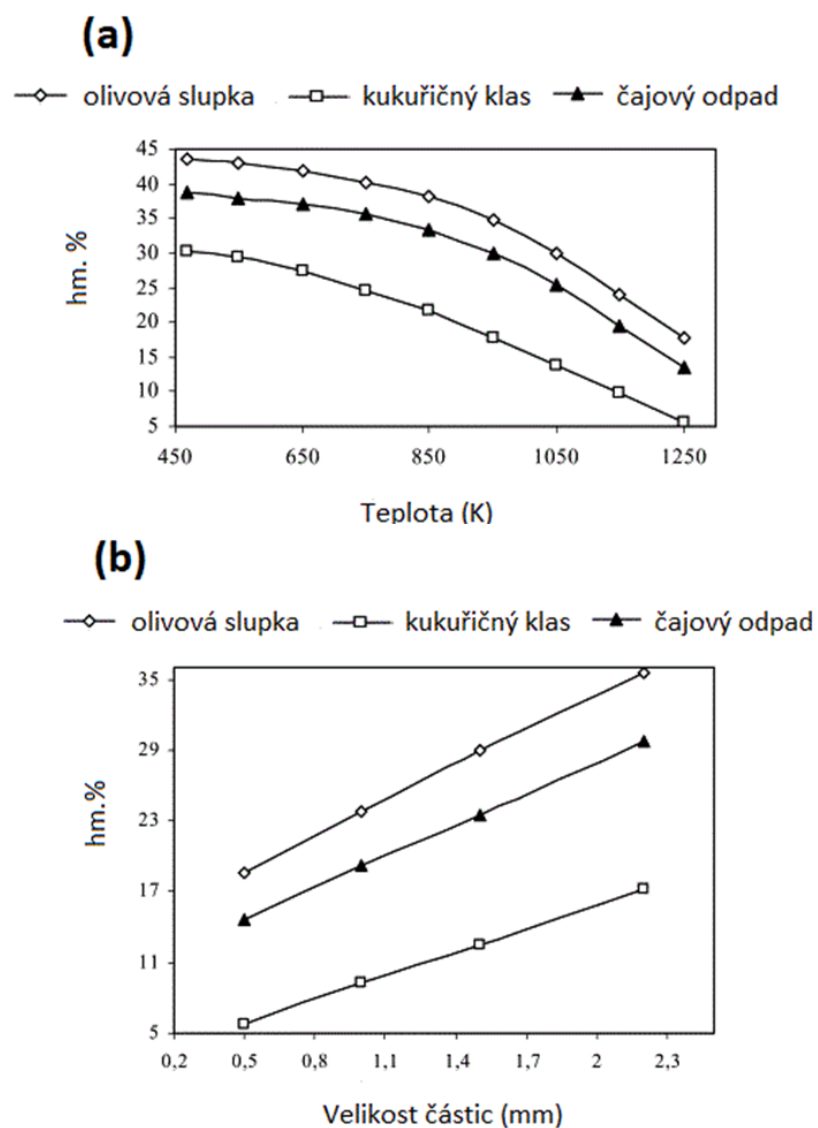
<b>Podmínky pyrolýzy</b>	<b>BET povrchová plocha (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Průměrný objem pórů (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Průměrná šířka pórů (nm)</b>
550°C, 10 min	9,1	0,009	14,7
550°C, 20 min	18,3	0,011	8,7
600°C, 15 min	45	0,021	6,6

Dále se přípravou biouhlu zabýval Biswas a spol. [22], kteří prováděli srovnávací studii kukuřičného klasu, pšeničné slámy, rýžové slámy a rýžové slupky zpracovaných pomocí konvekční pyrolýzy. Výzkum se zaměřoval na účinky různých teplot pyrolýzy na vlastnosti získaných produktů – bio-oleje a biouhlu. Zbytky zemědělské biomasy byly rozemlety na velikost zrna 0,5–2 mm a naváženy po 10 g. Připravená navážka byla pyrolyzována v reaktoru s pevným ložem, při teplotách 300–450°C (rychlost ohřevu 20°C/min) v dusíkové atmosféře při průtoku 50 ml/min po dobu 1 h. Charakterizace produktů byla provedena pomocí FTIR, nukleární magnetické rezonanční spektroskopie, hmotnostní spektrometrie (GC–MS), stanovení organického uhlíku pomocí TOC a rentgenové difrakce (XRD). Výzkum odhalil, že nejvyšší výtěžek bio-oleje je při teplotách 400–450°C. Výtěžek biouhlu byl největší při teplotě 300°C a s nárůstem teploty se snižoval. Distribuce produktů pyrolýzy byla ovlivněna zejména typem biomasy a jejich rozdílnou strukturou. Lignocelulózová biomasa je složena ze tří látek, které se rozkládají při rozdílné teplotě: hemicelulózy (220–315°C), celulózy (315–400°C) a ligninu (až při 900°C). Z TGA analýzy vyplynulo, že všechny čtyři odpadní suroviny mají vysoký podíl celulózy a k maximálnímu rozkladu dochází při teplotách 310 a 342°C. FTIR analýza prokázala, že kukuřičný klas má výrazně vyšší obsah celulózy než ostatní odpadní suroviny a největší výtěžek bio-oleje se právě získá z kukuřičného klasu.

Výzkum Liu a spol. [23] se týkal přípravy biouhlu z kukuřičného klasu, kukuřičných pilin a kukuřičné stopky pomocí pomalé pyrolýzy za účelem prozkoumat fyzikálně–chemické a termochemické vlastnosti surovin a biouhlů. Byl studován vliv teploty pyrolýzy, rychlosti ohřevu při pyrolýze a doby pyrolýzy. Pyrolýza probíhala v křemenném trubkovém reaktoru

s pevným ložem o délce 120 cm a průměru 8 cm. Surovina o velikosti zrna 1–4 mm a navážce 50 g byla vložena do křemenné trubice a pyrolyzována při teplotě od 300–600°C s rychlostí ohřevu 5, 10 a 15°C/min v proudu dusíku o průtoku 50 l/min po dobu 40, 60 a 80 min. Připravené uhlíky byli následně podrobeny elementární analýze, FTIR a stanovení poréznosti pomocí BET. Při zkoumání vlivu parametrů pyrolytického procesu bylo zjištěno, že výtěžek biouhlů je nejvíce ovlivněn teplotou pyrolýzy. Vyšší teplota pyrolýzy vedla k nižšímu výtěžku biouhlu, což bylo způsobeno důkladnějším rozkladem organických látek při vyšší teplotě. Dále měla teplota významný vliv na pH, specifický povrch a obsah uhlíku. Bylo prokázáno, že se zvyšující se teplotou, roste obsah popela v kukuřičném klasu. BET analýza prokázala, že optimální teplota pro tvorbu pórů vykazující slušný specifický povrch u kukuřičného klasu je 300–500°C. Při teplotě 500°C vykazoval uhlík z kukuřičného stonku vyšší povrch než uhlík z kukuřičného klasu, ale menší než uhlík z kukuřičných pilin. Pomocí TG/DTG křivek bylo prokázáno, že největší úbytek hmotnosti u kukuřičného klasu nastává při 445°C, u kukuřičného stonku při 500°C a kukuřičných pilin při 325°C. Důvodem tohoto výsledku může být, že obsah hemicelulózy, celulózy a ligninu je odlišný. Kukuřičný klas vykazoval větší obsah hemicelulózy než kukuřičný stonek a piliny, které měly více ligninu. Poměry H/C a O/C v kukuřičném klasu ukázaly, že teplota vyšší než 500°C je dokáže termochemicky změnit na stabilní biouhly.

Demirbas [24] prováděl pyrolýzu zemědělských zbytků, jako jsou olivové slupky, kukuřičný klas a čajový odpad, za účelem experimentálně prozkoumat jak teplota, velikost částic a obsah ligninu a anorganických látek ovlivňují výtěžek biouhlu. Rozemleté vzorky zemědělských zbytků na velikost zrna 0,5–2,2 mm byly pyrolyzovány ve válcovém reaktoru, ve kterém byla teplota řízená pomocí termočlánku. Pyrolýza probíhala při teplotě 677–977°C s rychlostí ohřevu 10°C/min. Demirbas zjistil, že maximální výtěžek bio-oleje vzniká při pyrolýze s nízkou teplotou a nízkou rychlostí ohřevu. Výtěžek biouhlu se snižoval se zvyšující teplotou a zvyšoval se při zvyšující se velikosti částic suroviny. Z Obrázek 5a lze vidět vliv teploty na výtěžnost biouhlů ze zemědělských surovin. Nejvyšší výtěžek biouhlu byl získán z olivových slupek. Dále lze pozorovat, že kukuřice měla největší výtěžek při nízkých teplotách, při vyšší teplotě rapidně klesá. To může být způsobeno vysokým obsahem celulózy a hemicelulózy (Tabulka 3), které se rozkládají při nízkých teplotách menších než 300°C. Z Obrázek 5b lze vidět, že výtěžek biouhlu roste s velikostí zrna. Dále bylo prokázáno, že přítomnost vlhkosti v dřevnatých materiálech zvyšuje zuhelnatění.



**Obrázek 5** Vliv (a) teploty a (b) velikosti částic zemědělského odpadu na výtěžek biouhlu [24].

**Tabulka 3** Stanovení hemicelulózy, celulózy a ligninu v zemědělském odpadu [24].

Surovina	Hemicelulóza (hm.%)	Celulóza (hm.%)	Lignin (hm.%)
Olivová slupka	24,2	25,2	50,6
Kukuřičný klas	32,5	52,0	15,5
Čajový odpad	23,3	33,2	43,5

Cruz a spol. [25] se zaměřili na studium využití aktivních uhlíků připravených chemickou aktivací  $\text{ZnCl}_2$  a konvenční pyrolýzou kukuřičného klasu, externí a interní části jádra manga, kakaových a kávových slupek v sorpci methylenové modři z vody. Aktivní uhlíky byly připraveny za podmínek: velikost zrna odpadních surovin 0,5–1 mm, hmotnostní poměr aktivačního činidla a biomasy činil 1/1 za sucha, pyrolýza trvala 2 hodiny při teplotě 600°C (s rychlostí ohřevu 10°C/min) v atmosféře dusíku o průtoku 100 ml/min. Bylo zjištěno, že ze všech studovaných zemědělských odpadů je nejvíce porézním kukuřičný klas s porozitou  $\sim 65 \pm 1\%$ , přičemž jeho porézní struktura je tvořena dominantními uniformními makropóry o průměru 100–200 nm. Zatímco aktivní uhlíky připravené z jednotlivých zemědělských surovin vykazovaly srovnatelný objem mikropórů (221–305  $\text{mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$ ), aktivní uhlík z kukuřičného klasu vykazoval i velký povrch mesopórů ( $\sim 618 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Bylo odhaleno, že právě velký povrch mesopórů a distribuce velikosti těchto pórů jsou následně klíčové v sorpci methylenové modři, neboť část mikropórů je s ohledem na velikost molekuly methylenové modře nepřístupná, a tak v nich sorpce nemůže probíhat.

Výzkum v oblasti přípravy aktivního uhlíku z kukuřičného klasu pomocí aktivace  $\text{ZnCl}_2$  a konvenční pyrolýzou realizovali také Tsai a spol. [26]. Zkoumali vliv různých parametrů přípravy/pyrolýzy - impregnačního poměru (tj. navážky aktivačního činidla k navážce kukuřičného klasu) 20–200 %, teploty pyrolýzy 400–800°C (s rychlostí ohřevu 10 °C/min, průtokem dusíku 300  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) a doby pyrolýzy (0,5–4 hodiny). Pro přípravu používali rozdrcený kukuřičný klas průměrné velikosti částic  $\sim 1,44 \text{ mm}$ , navážka kukuřičného klasu činila 50 g a navážka chemického aktivátoru  $\text{ZnCl}_2$  se pohybovala v rozmezí 10–100 g. Zaměřili se na texturní charakterizaci aktivních uhlíků (tj. stanovení povrchové plochy aktivních uhlíků a celkového objemu pórů a jejich velikosti). Vyhodnocením série příprav aktivních uhlíků bylo zjištěno, že teplota a doba pyrolýzy významně ovlivnily velikost specifického povrchu aktivních uhlíků. Čím vyšší je teplota a doba pyrolýzy, tím se snižuje specifický povrch aktivních uhlíků. Impregnační poměr má důležitou roli při tvorbě mikropórů. Optimálními podmínkami pro přípravu aktivních uhlíků s velkým specifickým povrchem ( $\sim 1410 \text{ m}^2/\text{g}$ ) je teplota pyrolýzy 500°C, impregnační poměr 175 % a doba pyrolýzy 0,5 hodiny. Připravené aktivní uhlíky se dle autorů dají efektivně využít k ošetření pitné a odpadní vody pro jejich vysokou adsorpční kapacitu.

Rahma a spol. [27] studovali morfologické a strukturní vlastnosti aktivních uhlíků připravených z kukuřičného klasu chemickou aktivací  $\text{ZnCl}_2$  a konvenční pyrolýzou. Pro přípravu aktivního uhlíku byl kukuřičný klas rozemlet. Aktivní uhlíky z kukuřičného prášku byly připraveny ve dvou stupních. Nejprve byl kukuřičný prášek karbonizován

3 hodiny při teplotě 600°C při průtoku argonu 200 ml/min. Po karbonizaci byl biouhel smíchán s aktivačním činidlem  $\text{ZnCl}_2$  v poměru 1:2, 1:3 a 1:4 a karbonizován 2 hodiny při teplotě 400°C a při průtoku argonu 300 ml/min. Získaný aktivní uhlík vykazoval makroporézní strukturu o velikosti pórů větších než 50 nm. Bylo zjištěno, že velikost póru je ovlivněná impregnačním poměrem surovina: $\text{ZnCl}_2$ . Čím menší je molarita  $\text{ZnCl}_2$ , tím větší je velikost pórů aktivního uhlíku. Autoři zhodnotili, že kukuřičný klas a aktivační činidlo  $\text{ZnCl}_2$  se jeví jako optimální směs pro přípravu aktivního uhlí s dobrými sorpčními vlastnostmi.

Cruz a spol. [28] zkoumali odpadní jádra plodů mombínu červeného (RMS) jakožto vstupní surovinu pro výrobu vysoce porézního uhlíku konvenční pyrolýzou, za účelem jejich aplikace na úpravu vody. Rozemletá jádra o velikosti 0,5–1 mm chemicky aktivovali chloridem zinečnatým v hmotnostním poměru 1/1. Následně byla směs pyrolyzována v kovovém reaktoru umístěném v elektrické peci v proudu dusíku o průtoku 150 ml/min při teplotě 600°C po dobu 2 hodin. Připravené aktivní uhlíky byly charakterizovány pomocí elementární organické analýzy, rentgenové fluorescence, termogravimetrické analýzy, byly stanoveny jejich texturní a strukturní vlastnosti fyzisorpci dusíku při 77 K, rtuťovou porozimetrií, heliovou pyknometrií a Ramanovou spektroskopií. Odhalili, že jádra plodů mombínu červeného mají porozitu  $\sim 44 \pm 5\%$ , obsahují  $\sim 46\%$  vlhkosti a těkavých složek,  $\sim 53\%$  suché složky (fixního uhlíku) a  $\sim 1\%$  popela. Co se týče chemického složení, obsahují 0,42 hm.% N, 1,1 hm.% C a 1,1 hm.% Al, ostatní prvky byly ve stopových množstvích. Konvenční pyrolýzou  $\text{ZnCl}_2$ -aktivovaných jader mombínu červeného byl získán aktivní uhlík s dobře vytvořenou mikroporézní-mesoporézní strukturou o velikosti specifického povrchu  $1405 \text{ m}^2/\text{g}$ , objemem mikropórů  $214 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$ , povrchem mesopórů  $965 \text{ m}^2/\text{g}$ , celkovým objem pórů  $792 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$  a vysokým obsahem popela. Připravené aktivní uhlíky byly testovány v sorpci methylenové modři, Orange III a As(V) z vod. Bylo zjištěno, že znečišťující látky jsou chemisorbovány na povrchu aktivního uhlíku. Zatímco velikost pórů a jejich celkový povrch jsou klíčovými parametry v sorpci modelových barviv methylenové modři a Orange III, pro sorpci As(V) je klíčovými materiálovými parametry aktivního uhlíku ovlivňující sorpci vysoký obsah popela.

Cruz a spol. [29] následně připravovali aktivní uhlíky chemickou aktivací  $\text{ZnCl}_2$  a konvenční pyrolýzou nejen z odpadních jader plodů mombínu červeného (RMS), ale i z další odpadní zemědělské biomasy jako jsou kukuřičné klasy (anglicky corn cob, CC), kakaové slupky, kávové slupky, vnější a vnitřní části jádra manga a jader *Inga edulis*. Aktivní uhlík z kukuřičných klasů byl připraven i chemickou aktivací KOH a HCl. Cílem jejich studie bylo hledání nových obnovitelných zdrojů pro výrobu vysoce mikroporézního–

mezoporézního aktivního uhlíku s dobrou adsorpční kapacitou. Aktivní uhlíky byly připraveny analogicky jako v jejich předchozí práci [28], ale byly testovány v adsorpci xylenu z odpadního vzduchu, přičemž pro testování (i texturní charakterizaci) bylo použito zrno aktivních uhlíků o velikosti 3,15–6,5 mm. Z jejich výsledků výzkumu vyplývá

Tabulka 4 týkající se texturních vlastností připravených aktivních uhlíků (tj. jejich celkového objemu pórů, objemu mikropórů a povrchu mesopórů). Výjimečně dobré texturní vlastnosti vykazovaly aktivní uhlíky připravené z RMS i CC. Aktivní uhlíky z CC vykazují obecně vyšší mikroporozitu (48–62 %) než aktivní uhlík z RMS (45 %). Míra grafitizace aktivního uhlíku z CC je lehce vyšší než u aktivního uhlíku z RMS, nicméně s ohledem na ostatní odpadní biomasu použitou k přípravě uhlíků je nejvyšší. Tyto vlastnosti včetně jejich menší povrchové polarizace přispěly k nejvyšší adsorpční kapacitě aktivních uhlíků z CC a RMS v porovnání s ostatními studovanými aktivními uhlíky. Kukuřičný klas i jádra plodů mombínu červeného se jeví jako velmi slibné odpadní suroviny k přípravě aktivního uhlíku s dobrými adsorpčními vlastnostmi.

**Tabulka 4** Texturní vlastnosti studovaných aktivních uhlíků [29].

<b>Aktivní uhlík</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>S<sub>meso</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup><sub>liq</sub>/g)</b>	<b>V<sub>net</sub> (cm<sup>3</sup><sub>liq</sub>/g)</b>	<b>V<sub>micro</sub>/V<sub>net</sub> (%)</b>	<b>L<sub>micro</sub> (nm)</b>	<b>I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> poměr</b>
BC-AC	1456	219	0,565	0,777	73	0,54	1,07
CC-AC	1415	368	0,479	0,773	62	0,57	0,76
CPH-AC	1171	345	0,377	0,707	53	0,54	0,75
CH-AC	1239	366	0,401	0,730	55	0,55	0,78
GS-AC	524	347	0,083	0,413	20	0,60	0,81
RMS-AC	2280	865	0,642	1,426	45	0,58	0,78
MSEP-AC	1837	761	0,490	1,189	41	0,58	0,77
MSIP-AC	1042	319	0,333	0,602	55	0,56	0,80
CC-AC/HCl	1816	646	0,534	1,118	48	0,57	0,78
CC-AC/KOH	2299	718	0,721	1,332	54	0,59	0,69

Legenda: BC-AC: černouhelný uhlík, CPH-AC: aktivní uhlík z kakaových slupek, CH-AC: aktivní uhlík z kávových slupek, GS-AC: aktivní uhlík z jader *Inga edulis*, MSEP-AC a MSIP-AC: aktivní uhlíky z externí a interní části jádra manga, CC-AC: aktivní uhlík z kukuřičného klasu a RMS-AC: aktivní uhlík z jader plodů mombínu červeného.



Grycová a spol. [30] se zabývali jednostupňovou a dvoustupňovou mikrovlnnou pyrolýzou zahradního a kukuřičného odpadu za účelem přípravy kvalitního syngasu a biouhlu. Rozemleté vzorky obou odpadů na velikost zrna 8 x 8 mm byly aktivovány KOH v poměru 1:4 (směs ~20 g vzorku + 80 g KOH byla rozpuštěna ve 100 ml vody, 15 minut míchána a 8 hodin ponechána v klidu). Po vysušení byly vzorky odpadů pyrolyzovány v mikrovlnném reaktoru po dobu 20 min s výkonem 440 W. Produkty pyrolýzy byly charakterizovány pomocí plynové chromatografie, fyzisorpce dusíku při 77 K a obsah vody v kondenzátu byl stanoven pomocí metody Karl-Fischer na TitroLine 7500 KF. Analýzou pyrolýzního plynu bylo zjištěno, že obsah  $H_2$  byl silně ovlivněn aktivací a výběrem vstupních surovin (neaktivované vzorky: zahradní odpad - 41,6 obj.%  $H_2$ , kukuřičný odpad - 18,8 obj.%  $H_2$ , aktivované vzorky: zahradní odpad - 42,4 obj.%  $H_2$  a kukuřičný odpad 54,4 obj.%  $H_2$ ). Dále bylo zjištěno, že aktivace a způsob karbonizace ovlivňuje kvalitu a množství produktů pyrolýzy. Aktivace KOH zvyšovala specifický povrch připravených uhlíků a výtěžek  $H_2$ . Autoři dospěli k závěru, že mikrovlnná pyrolýza se jeví jako efektivní metoda pro výrobu aktivních uhlíků pro průmysl.

V rámci literární rešerše bylo zjištěno, že zatím nebyly publikovány žádné výsledky výzkumu zmiňující přípravu biouhlu či aktivního uhlíku z odpadních jader plodů mombínu červeného mikrovlnnou pyrolýzou. Na rozdíl od toho, příprava biouhlů a aktivních uhlíků z kukuřičných řízků, stonků nebo klasů mikrovlnnou pyrolýzou je mnohem více probádaná. Mikrovlnná pyrolýza je relativně nová metoda, která je v současné době předmětem mnoha studií.

## **2.6 Metody charakterizace fyzikálně-chemických vlastností produktů pyrolýzy**

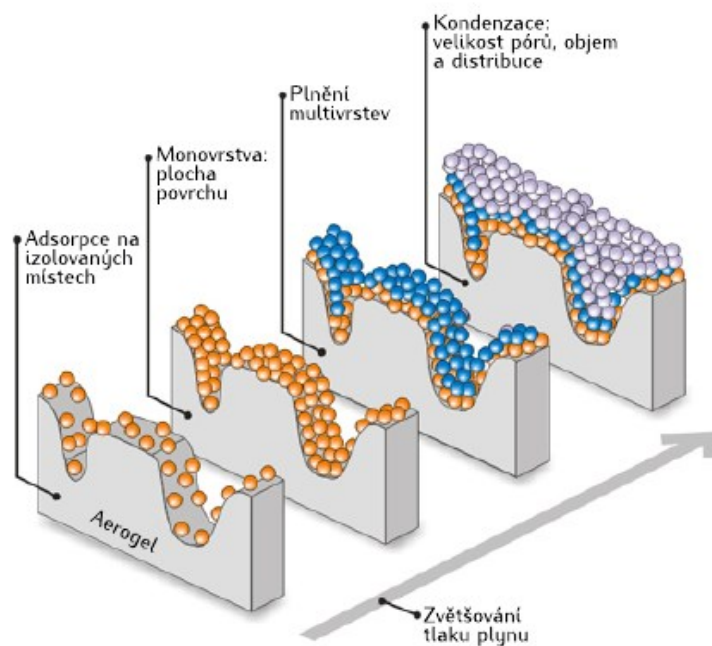
### **2.6.1 Fyzikální adsorpce inertních plynů**

Fyzisorpce se nazývá adsorpce, která je způsobená van der Waalsovými silami, kterými jsou na povrchu pevné látky vázány inertní plyny jako je dusík, argon nebo krypton. Fyzisorpce má velice nízkou adsorpční energii ( $\Delta H_{ads}$ ), proto k fyzisorpci dochází jen tehdy, pokud vazební energie adsorbované molekuly je menší než 50 kJ/mol. Mezi molekulou plynu a povrchem zkoumaného vzorku vzniká takzvaně fyzikální vazba. Jedná se o slabou vazbu, která se vyznačuje dlouhým dosahem. Nezávisí na povrchu látky a vzniká na každém povrchu při dostatečně nízké teplotě. Fyzisorpce je exotermický vratný proces. Vratný proces je možno

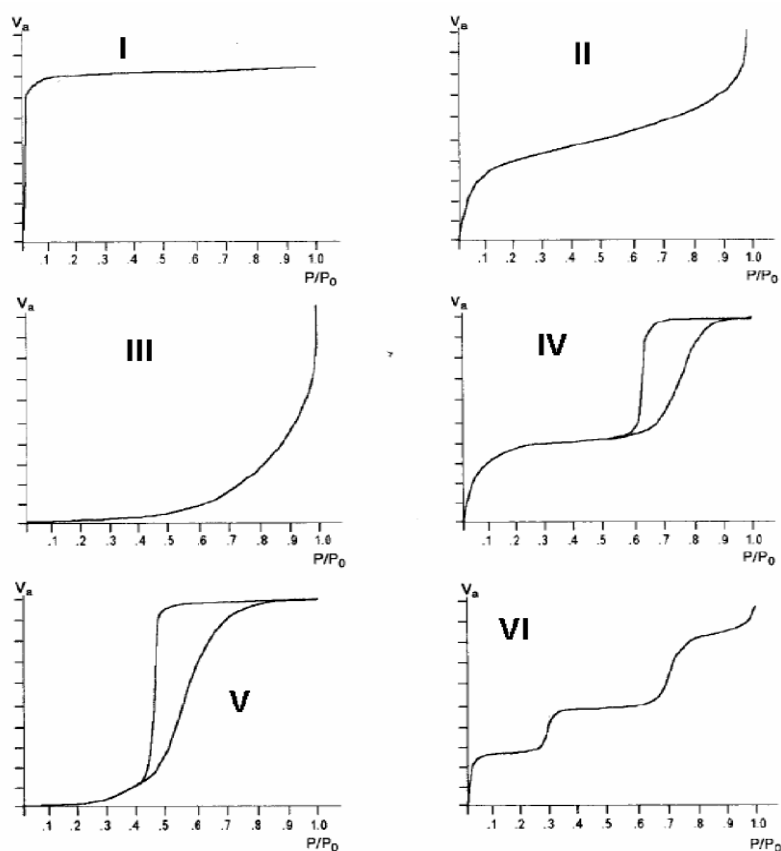
dosáhnou změnou tlaku nebo teploty. Množství adsorbovaného plynu je možné měřit jen při nízkých teplotách a typ adsorpčního plynu, který se použije, se volí podle vlastností vzorku. Jako nejvíce používaný plyn pro fyzisorpci se používá dusík při teplotě 77 K [31].

Principem fyzisorpce je postupné obklopování povrchu pevné látky molekulami plynu, přičemž vzniká tenká vrstva (monovrstva) pokrývající celý povrch vzorku určitým počtem molekul. Při dalším přidávání plynu dochází k hromadění vrstev a vzniká multivrstva, vznikající paralelně s kapilární kondenzací v pórech pevné látky (Obrázek 6). Proces tvoření daných vrstev je dán Kelvinovou rovnicí, která udává poměr mezi zbývajícím tlakem plynu a velikostí kapilár, ve kterých je plyn schopen kondenzovat. Monovrstva vzniká při relativním tlaku  $p/p_0 = 0,1-0,3$ , při vyšším tlaku pak vzniká multivrstva. Pro vyhodnocení měrného (specifického) povrchu pevné látky se používají metamatické metody založené na modelových situacích a představách geometrie pórů. Mezi hlavní metody patří metoda BET (tj. metoda objevená autory Brunauerem, Emmettem a Tellerem). Jedná se o izotermu, která uvádí zjednodušený matematický odhad, kolik molekul je zapotřebí k pokrytí povrchu vzorku monovrstvou adsorbovaného plynu. Na základě této metody lze vyhodnotit měrný (specifický) povrch pevné látky. Mezi další metody patří metoda BJH (tj. metoda objevená autory Barrettem, Joynerem, Halendou), která umožňuje vyhodnotit distribuci velikosti pórů pevné látky [31].

Nejčastěji je fyzisorbován na povrchu pevné látky dusík při 77 K, případně argon. Pro pevné látky, které vykazují velmi malý specifický povrch, se používá krypton. Fyzikální adsorpce dusíku, argonu a kryptonu při nízkých teplotách je běžnou metodou pro určování povrchu porézních látek. Adsorpční izotermy se dělí do šesti tříd dle IUPAC klasifikace (Obrázek 7) [32].



**Obrázek 6** Ilustrace tvorby monovrstvy a multivrstvy kapilární kondenzací [33].



**Obrázek 7** Šest adsorpčních izoterem klasifikovaných podle IUPAC,  $p/p_0$  – relativní tlak adsorbátu,  $p_0$  – tlak nasycených par adsorbátu při teplotě měření [32].

Z Obrázku 7 lze vidět, že adsorpční izotermy IV a V obsahují tzv. hysterezní křivku, popisující kapilární kondenzaci adsorbátu v pórech pevné látky. Nižší větev izotermy vyjadřuje postupné zvyšování tlaku adsorbátu (tzv. adsorpční větev izotermy), vyšší větev izotermy vyjadřuje snižování tlaku adsorbátu (tzv. desorpční větev izotermy). U izoterem I, II, III a VI body získané při adsorpci a desorpci leží na jedné čáře [32].

Tvar adsorpční izotermy vyjadřuje předběžné závěry ohledně textury zkoumaného adsorbentu/pevné látky. Šest základních izoterem v Obrázek 7 popisuje následné textury [32]:

I – Čistě mikroporézní adsorbent.

II – Neporézní nebo čistě makroporézní adsorbent.

III – Neporézní adsorbent, který se vyznačuje slabou interakcí adsorbát-adsorbent. Tento typ izoterem je vzácný.

IV – Mesoporézní adsorbent. Jedná se o typ isoterem, které se vyskytují velmi často. Pokud stoupá počáteční část izotermy velmi ostře, může se jednat o adsorbent obsahující mesopóry i mikropóry.

V – Mesoporézní adsorbent vyskytující se zřídka, vyznačuje se slabou interakcí adsorbát-adsorbent.

VI – Jedná se o typ adsorbentu, který se vyskytuje jen zřídka. Adsorpce, zde probíhá v několika oddělených krocích v různých intervalech tlaku adsorbátu.

## 2.6.2 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza (neboli termogravimetrie) je metoda, která se řadí mezi termické analýzy (metody zaznamenávající fyzikální a chemické změny v látce v závislosti na teplotě). Je založena na měření změny hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Pokud se v průběhu procesu složení vzorku nemění, závislostí je vodorovná přímka. Pokud dojde ke změně složení vzorku, tedy k úbytku hmotnosti, na křivce se objeví sestupný schod. Teploty, při kterých nastávají tyto změny, jsou ovlivněny složením vzorku. Velikost těchto změn souvisí s obsahem složky, která je zodpovědná za úbytek hmotnosti. Celou křivku lze vynášet jako derivační, poté má tvar píků. [33]

**Princip metody.** Zařízení pro termogravimetrii je schopno přesně zaznamenávat malé změny v hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Teplota je regulována automaticky pomocí teplotního regulátoru [34]. Vzorek je vkládán do kelímku, který je uložen v peci a napojený na citlivé váhy (termováhy). V okolí vzorku je vytvořena inertní atmosféra [33]. Výsledný záznam (termogram) je závislostí změny hmotnosti (% , mg) (vynášené na ose y)

na teplotě ( $T, ^\circ\text{C}$ ) (vynášené na ose  $x$ ). Termogravimetrická křivka je schopna popsat kolik rozkladných reakcí ve vzorku probíhá, při jakých teplotách tyto rozkladné reakce začínají a končí a jaké procento hmotnosti ubývá při dané reakci [34]. Na rozlišovací schopnost aparatury má vliv velikost a hmotnost vzorku, rychlost zahřívání, chlazení a inertní plyn. Obecně platí, že čím je velikost vzorku menší, nižší rychlost zahřívání (chlazení) a vyšší tepelná vodivost inertního plynu, tím je rozlišovací schopnost lepší [33].

**Využití termogravimetrie.** Termogravimetrická analýza se používá pro analýzu širokého spektra materiálů, které v průběhu zahřívání vážou nebo uvolňují plynné látky. Tato metoda má uplatnění zejména v elektrotechnologické diagnostice v analýze polymerních izolačních materiálů, kdy se určuje jejich stabilita či látky zlepšující chemické a fyzikální vlastnosti polymerů, ve vědecko-výzkumné oblasti k analýze termického rozkladu různých odpadů (biomasy, polymerů, plastů) a chemických prekursorů katalyzátorů, k analýze transformace jílových materiálů, k určení teploty oxidace kovu nebo analýze kinetických parametrů chemických reakcí probíhající během procesu [34]. Termogravimetrickou analýzou se nejčastěji stanovuje množství těkavých látek a vlhkosti uvnitř zkoumaného vzorku, dále pak množství fixního uhlíku a popela.

### 2.6.3 Organická elementární analýza (OEA)

Tato metoda se zabývá stanovením obsahu jednotlivých prvků (C, H, N, S, O, Cl, I, Br a P) v pevných nebo kapalných vzorcích v hmotnostních procentech. Všechny metody používané ke stanovení jsou založeny na spálení vzorku v proudu kyslíku za vysoké teploty. Vzniklé spaliny jsou pak detekovány a vyhodnoceny. Hmotnostní podíl prvků můžeme stanovovat v rostlinných materiálech, v půdách, písku, palivech a v anorganických materiálech. [35]

Hlavní prvky organické analýzy C, H a N jsou obvykle stanoveny pomocí analyzátorů CHN. Vzorek požadovaného materiálu je zaveden do pece, ve které je atmosféra složena pouze z čistého kyslíku. Následně dochází k rychlému a úplnému spálení vzorku. Přítomné prvky uhlík, vodík a kyslík se oxidují na oxid uhličitý, vodu a oxidy dusíku. Vzniklé plyny pak přechází proudem kyslíku do sekundární komory, kde dochází k dokonalému spálení vzorku a odstranění nežádoucích částic. Poté plyny proudí do vymrazovací jednotky, kde se odstraní vodní pára. Dojde-li k dosažení rovnovážného stavu, je směs plynu zachycena v balastní nádobě. Poté je úměrné množství vzorku převedeno alikvotním oddělovačem do nosného plynu hélia. Každý stanovovaný prvek má vlastní komoru, uhlík a vodík mají

infračervenou komoru a dusík má teplotně vodivostní komoru. Elementární analýza probíhá přibližně 4–5 min. [36,37]

#### 2.6.4 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je významná spektrální analytická metoda, která se používá k popisu vibračních dějů v molekule. Na rozdíl od infračervené spektroskopie, kde je spektrum vytvářeno absorpcí záření molekulami z infračervené oblasti elektromagnetického spektra, je Ramanovo spektrum vytvářeno na základě rozptylu záření. Jako zdroj záření se nejčastěji používá záření viditelné (VIS) nebo blízké infračervenému záření (NIR), vzácněji bývá použito i ultrafialové záření (UV). [38]

**Princip metody.** Při Ramanově rozptylu přechází molekula na vyšší energetickou hladinu a ihned klesne na vibrační hladinu, která je vyšší než hladina základní. Při tomto procesu dojde k vyzáření energetického kvanta (tzv. Ramanův rozptyl). K rozptylu záření dochází při průchodu zkoumanou látkou, avšak na vzniku rozptylu se podílí jen nepatrná část průchozího záření. Při rozptylu záření na molekulách se zjistí, že větší část rozptýleného záření má stejnou vlnovou délku jako původní záření (tzv. Rayleighův rozptyl). U zbývajících částí rozptýleného záření dochází ke změně vlnové délky oproti původnímu zdrojovému záření (tzv. Ramanův nebo taky kombinační rozptyl). Ramanův rozptyl se v Ramanově spektroskopii využívá tehdy, kdy se rozptýlené záření spektrálně rozloží a měří se intenzita rozdílu jednotlivých vlnových délek rozptýleného záření od zdrojového záření.

Ramanova spektra popisují vibračně – rotační přechody polyatomických molekul. Pro získání Ramanova spektra je potřeba rozložit rozptýlené záření, které projde zkoumanou látkou na jednotlivé vlnové délky (vlnočty) a zjistit jejich intenzitu. Vzniklé Ramanové spektrum je grafickým vyjádřením závislosti naměřených intenzit na hodnotě rozdílu vlnové délky zdrojového a rozptýleného záření. Pásky v Ramanově spektru odpovídají jednotlivým vibračně–rotačním stavům v dané molekule. Ramanovo spektrum se nejčastěji měří v rozsahu  $4000\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ . Při měření Ramanových spekter v kvantitativní analýze nelze používat Lambert-Beerův zákon, je nutné dodržovat identické parametry měření (výkon laseru, vlnovou délku, doba a počet osvitů atd.). Při bezproblémovém měření je možno použít metodu kalibrační křivky nebo metodu poměru pásu. [38]

**Využití Ramanovy spektroskopie.** Souvisí především se schopností poskytovat důležité informace o chemických vazbách ve zkoumané látce, a tím i o její struktuře. Využívá se většinou pro studium nepochopitelných vazeb a symetrických molekul. Mezi nejrozšířenější

využití Ramanovy spektroskopie patří identifikace strukturních jednotek v molekulách pomocí vlnových délek spektrálních pásů a jejich intenzit, pro výpočet teoretických hodnot vlnočtů spektrálních Ramanovských pásů zkoumané látky, v reakční kinetice nebo při studiu buněk a buněčných reakcí. [38]

### 2.6.5 Plynová chromatografie (GC)

Jedná se o metodu, která se používá pro dělení směsi látek o rozdílném bodu varu a rozdělovacím koeficientu. Separace probíhá v kapilární nebo náplňové koloně, která obsahuje mobilní (pohyblivou) fázi a stacionární (nepohyblivou) fázi [39]. Mobilní fázi obvykle bývá inertní plyn, jako je dusík, hélium, vodík a argon. Stacionární fázi může být kapalná nebo pevná látka upevněná na pevném nosiči. V případě, kdy je stacionární fázi pevná látka, dochází k separaci na základě adsorpce nebo síťového efektu. V případě, kdy je stacionární fázi kapalná látka, dochází k separaci na principu rozdělování analytu mezi kapalnou a plynnou fázi [40]. Různé analyty mají rozdílnou afinitu k sorbentu, různou distribuci mezi sorbentem a inertním plynem a různou adsorpci na sorbentu. Metodou plynové chromatografie můžeme dělit látky, které zahřátím v koloně na pracovní teplotu jsou převedeny na plynnou fázi [39].

**Princip plynového chromatografu.** Zařízení používané k dělení směsi látek se nazývá plynový chromatograf, který se skládá ze zdroje nosného plynu, regulačního systému, kolony, peci, dávkovače, detektoru a vyhodnocovacího zařízení. Vzorek je dávkován do mobilní fáze, nosného plynu, který jej dále unáší kolonou. Při volbě nosného plynu se zvažují faktory jako je viskozita, čistota, účinnost, reaktivita, typ detektoru a cena plynu. V koloně se složky oddělují na základě různé schopnosti vázat se na stacionární fázi. Složky, které opouštějí kolonu, indikuje detektor. Pomocí signálu z detektoru a časového průběhu procesu (na základě chromatografické křivky a velikosti její plochy) je vyhodnocen druh a kvantitativní zastoupení složek. [40]

**Využití plynové chromatografie.** Patří mezi metody organické analýzy. Používá se ke stanovení plynů (i inertních), alifatických i aromatických uhlovodíků, halogenových uhlovodíků, polárních i nepolárních rozpouštědel, polychlorovaných bifenyľů, pesticidních látek a mnoho dalších sloučenin. [40]

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Náplní experimentální části práce byla:

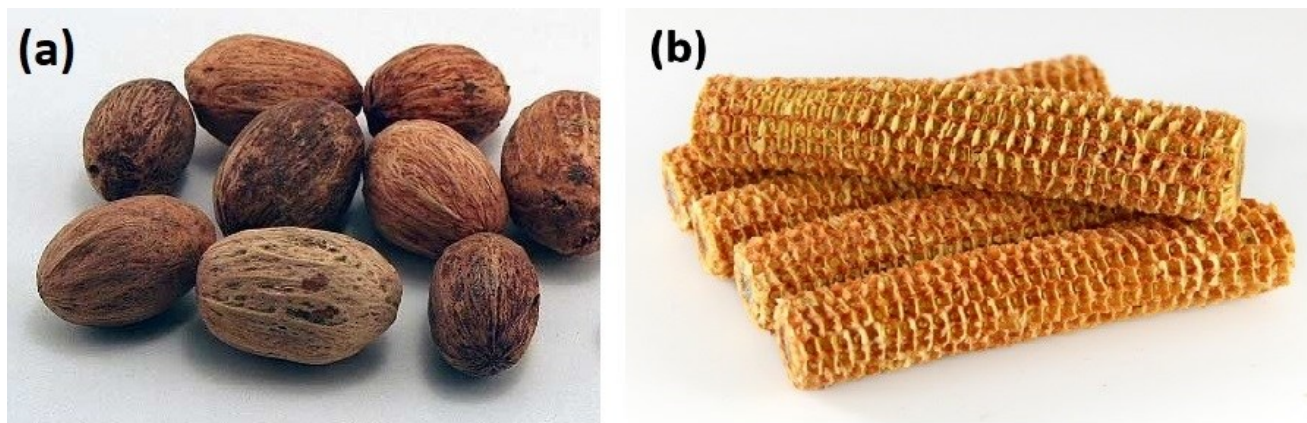
- Příprava odpadní zemědělské biomasy, konkrétně jader plodů mombínu červeného (*Spondias purpurea*) a kukuřičného klasu, jakožto vstupních surovin do mikrovlnné pyrolýzy, vysušením, sítováním a případným namícháním s chemickým aktivátorem  $\text{ZnCl}_2$ .
- Zpracování obou odpadních zemědělských surovin mikrovlnnou pyrolýzou a její optimalizace za účelem dosažení vysoké porozity připravovaného biouhlu/aktivního uhlíku (tj. studium vlivu hmotnosti zpracovávané odpadní zemědělské suroviny, způsobu dávkování dusíku v průběhu mikrovlnné pyrolýzy a aktivačního činidla).
- Termo-chemická charakterizace odpadní zemědělské biomasy a fyzikálně-chemická charakterizace vybraných produktů mikrovlnné pyrolýzy (tj. biouhlu/aktivního uhlíku a pyrolýzního plynu). Studium vlivu optimalizovaných parametrů přípravy/mikrovlnné pyrolýzy na texturní a chemické vlastnosti uhlíkatých materiálů, míru jejich grafitizace a složení pyrolýzního plynu. Využití termogravimetrické analýzy, organické elementární analýzy, fyzisorpce dusíku při 77 K, Ramanovy spektroskopie a plynové chromatografie k charakterizaci vybraných produktů pyrolýzy.

#### 3.1 Příprava odpadních zemědělských surovin pro mikrovlnnou pyrolýzu

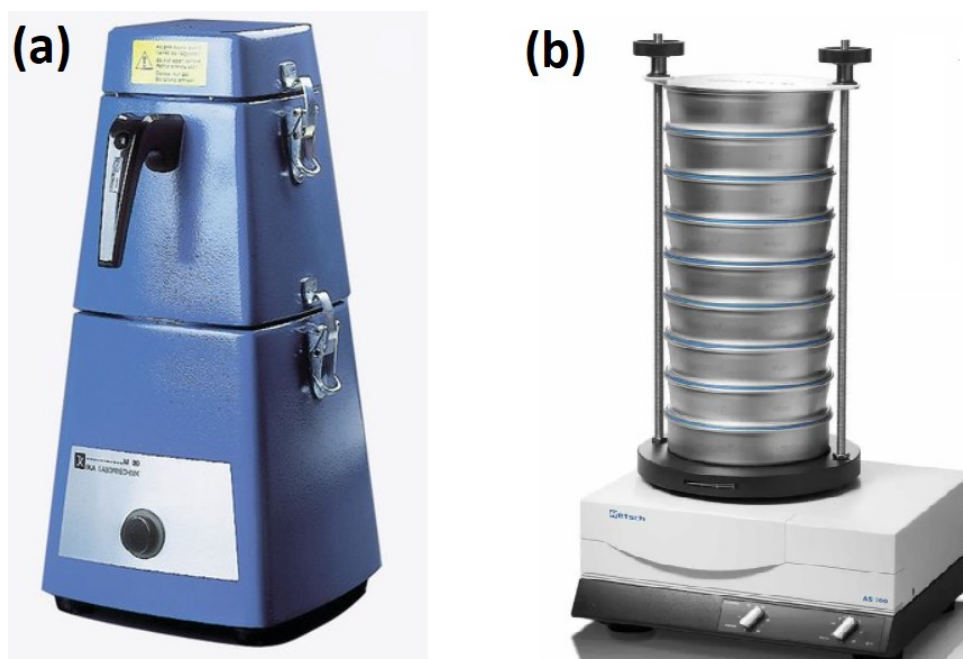
Pro pyrolýzní experimenty v mikrovlnném poli byly vybrány dvě odpadní zemědělské suroviny: 1.) jádra plodů mombínu červeného (anglicky Red mombin seeds, RMS, Obrázek 8a) jako zástupce odpadní zemědělské biomasy na bázi ligninu a 2.) kukuřičný klas (anglicky Corn cob, CC, Obrázek 8b) jako zástupce odpadní zemědělské biomasy na bázi celulózy a hemicelulózy. Obě odpadní suroviny byly dodány ze severu Peru, z okolí města Tumbes. Suroviny byly sklizeny z pole a následně sušeny při teplotě 80 °C do konstantní hmotnosti. Takto vysušené suroviny byly rozdrceny na velikost zrna větší než 5 mm a expedovány na Institut enviromentálních technologií, CEET, VŠB-TUO v Ostravě. Dodané suroviny byly následně sušeny při teplotě 105 °C, aby byly zbaveny přebytké vlhkosti, a upraveny v laboratoři mletím a sítováním na stejnou velikost zrna 0,4–1 mm. Pro namletí



surovin byl použit mlýn M 20 IKA (Obrázek 9a, Obrázek 10) a k rozsítování surovin byla použita síťovačka Vibrating sieve shaker AS 200 basic (Obrázek 9b, Obrázek 11) a nerezová síta od společnosti PRECISELEKT, které splňují normu ISO 3310.



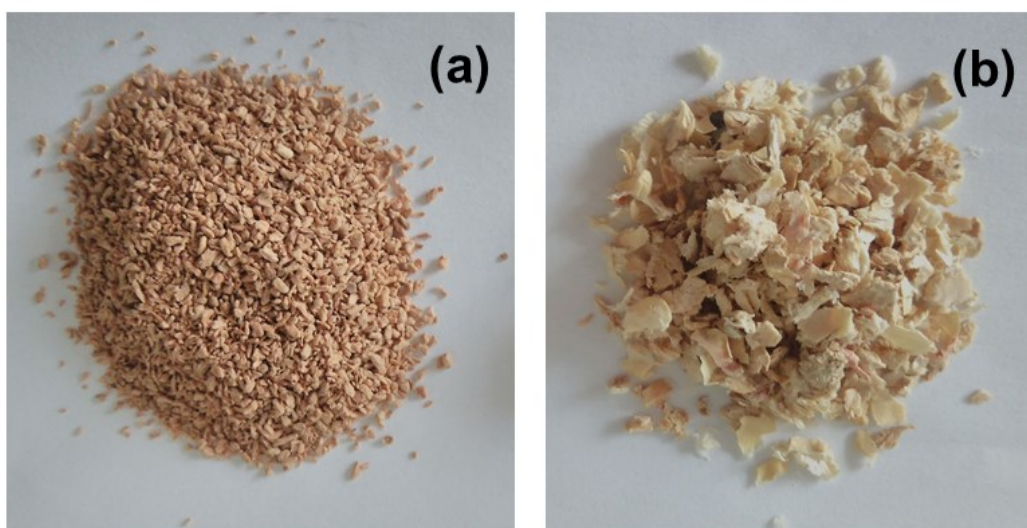
**Obrázek 8** Fotografie odpadních zemědělských surovin: (a) jader plodů mombínu červeného (RMS) a (b) kukuřičného klasu (CC).



**Obrázek 9** Použité přístroje pro úpravu surovin: (a) mlýn M 20 IKA a (b) síťovačka Vibrating sieve shaker AS 200 basic.



**Obrázek 10** Fotografie mletí a síťování odpadní zemědělské biomasy RMS a CC.



**Obrázek 11** Fotografie nasítované odpadní zemědělské biomasy: (a) jader plodů mombínu červeného (RMS), velikostní frakce 0,4–1 mm a (b) kukuřičného klasu (CC), velikostní frakce 2–4 mm.

### 3.2 Optimalizace parametrů přípravy/mikrovlnné pyrolýzy

Za účelem připravit z obou odpadních zemědělských surovin (CC a RMS) mikrovlnnou pyrolýzou vysoce porézní pyrolýzní uhlík (biouhel či aktivní uhlík), byl studován vliv následujících parametrů přípravy/mikrovlnné pyrolýzy:

- 1.) hmotnost vstupní vsádky odpadní zemědělské suroviny RMS a CC (20 g *versus* 60 g),
- 2.) způsob vytvoření inertní atmosféry, tj. způsob dávkování dusíku v průběhu mikrovlnné pyrolýzy (průtočně 150 ml/min (anglicky nitrogen flow, NF) *versus* vsádkově (anglicky nitrogen batch, NB)),
- 3.) přidavek aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$ , kdy byl bez ohledu na hmotnost vsádky odpadní suroviny zachován hmotnostní poměr surovina/chemický aktivátor = 1/1.  $\text{ZnCl}_2$  byl jako pevná látka smíchán s odpadní surovinou.

V rámci optimalizace mikrovlnné pyrolýzy obou odpadních zemědělských surovin bylo realizováno celkem 16 pyrolýzních experimentů v mikrovlnném poli. Schéma všech realizovaných kombinací je naznačeno v Tabulce 5.

Všechny pyrolýzní experimenty byly provedeny při mikrovlnném výkonu 440 W po dobu 15 min (při průtoku dusíku - NF) a 20 min (při vsádkově nadávkovaném dusíku - NB), do baňky se surovinou či surovinou a aktivátorem bylo vždy přidáno po 4 g karbonizátu pyrolyzované suroviny (jakožto absorberu mikrovln pro zahájení pyrolýzy).

**Tabulka 5** Přehled optimalizovaných podmínek.

Označení pyrolýzního uhlíku	Surovina		Navážka (g)		Atmosféra dusíku		Aktivační čínidlo
	CC	RMS	20	60	NB	NF	ZnCl <sub>2</sub>
B-CC-20-NF							
B-CC-20-NB							
AC-CC-20-NF							
AC-CC-20-NB							
B-CC-60-NF							
B-CC-60-NB							
AC-CC-60-NF							
AC-CC-60-NB							
B-RMS-20-NF							
B-RMS-20-NB							
AC-RMS-20-NF							
AC-RMS-20-NB							
B-RMS-60-NF							
B-RMS-60-NB							
AC-RMS-60-NF							
AC-RMS-60-NB							

Legenda: B – biouhel, AC – aktivní uhlí, NF (angl. nitrogen flow) – průtok dusíku 150 ml/min během pyrolýzy, NB (angl. nitrogen batch) – v aparatuře vytvořena inertní atmosféra dusíku vsádkově, dusík uzavřen před pyrolýzou. Fialová pole pro každý řádek vyznačují kombinaci parametrů přípravy (surovina – navážka – atmosféra dusíku – s přídavkem nebo bez přídavku aktivátoru), které byly použity pro získání daného jednoho uhlíkatého materiálu.

### 3.3 Mikrovlnná pyrolýza

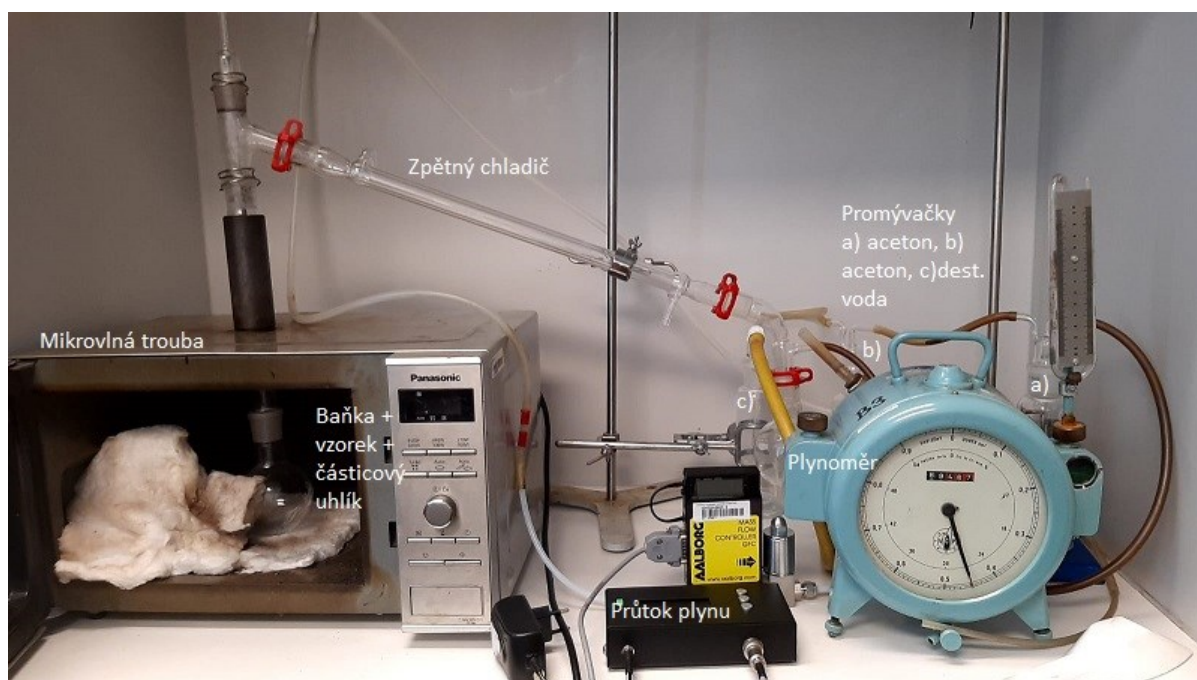
Mikrovlnná pyrolýza odpadní zemědělské biomasy byla prováděna v Laboratoři přípravy nanostrukturovaných materiálů Institutu environmentálních technologií, CEET, VŠB-TU Ostrava. K mikrovlnné pyrolýze byla využita laboratorní aparatura (Obrázek 12) sestávající se z mikrovlnné trouby (s výkonem 440–960 W), varné skleněné baňky (plnící

funkci skleněného reaktoru pro vložení odpadní suroviny s trochou karbonizátu – 4 g) umístěné uvnitř mikrovlnné trouby, zpětného chladiče napojeného z jedné strany na varnou baňku a z druhé na baňku pro zachyt vznikajícího kondenzátu (pyrolýzního oleje), série tří promývaček naplněných acetonem a destilovanou vodou v pořadí aceton - aceton - destilovaná voda sloužící k zachytu zbytkového pyrolýzního oleje, a průtokoměru. Pyrolýzní proces v mikrovlnném poli byl prováděn ve dvou režimech: 1.) při průtoku dusíku 150 ml/min v průběhu celého procesu pyrolýzy (tj. pyrolýza trvala 15 min) a 2.) dusík byl nadávkován do aparatury jednorázově vsádkově, poté byl přívod dusíku uzavřen, aparatura utěsněna a byla zahájena pyrolýza (tj. pyrolýza trvala 20 min). Mikrovlnná pyrolýza probíhala při výkonu mikrovlnné trouby 440 W. Během pyrolýzního procesu byl zpětným chladičem ochlazený pyrolýzní plyn v podobě kondenzátu/pyrolýzního oleje jímán do kondenzační baňky připevněné na konci chladiče (Obrázek 13) Nezkondenzovaný plyn byl dále zachycován ve třech promývačkách, v kterých byl zbaven nečistot. Plynný produkt mikrovlnné pyrolýzy (pyrolýzní plyn) byl vždy odebírán po průtoku 8 l plynu, bylo vždy odebíráno 3 l plynu do speciálních Tedlarových sáčků. Po ukončení pyrolýzního procesu byl zastaven průtok plynu a odpojeno napájení mikrovlnné trouby. Baňka s pevným produktem (biouhlem/aktivním uhlíkem) byla opatrně odpojována od aparatury a ponechána vychladnout. Po vychladnutí byl biouhel/aktivní uhlík přesypán do nádoby a zvážen. Kondenzační baňka s pyrolýzním olejem byla přelita do nádoby, důkladně popsána (a případně dána na analýzu). Všechny promývačky se zbytky pyrolýzního oleje byly stejně jako pyrolýzní olej z kondenzační baňky uschovány k analýze. Celá aparatura byla následně rozebrána, očištěna a připravena pro další pyrolýzní experiment.

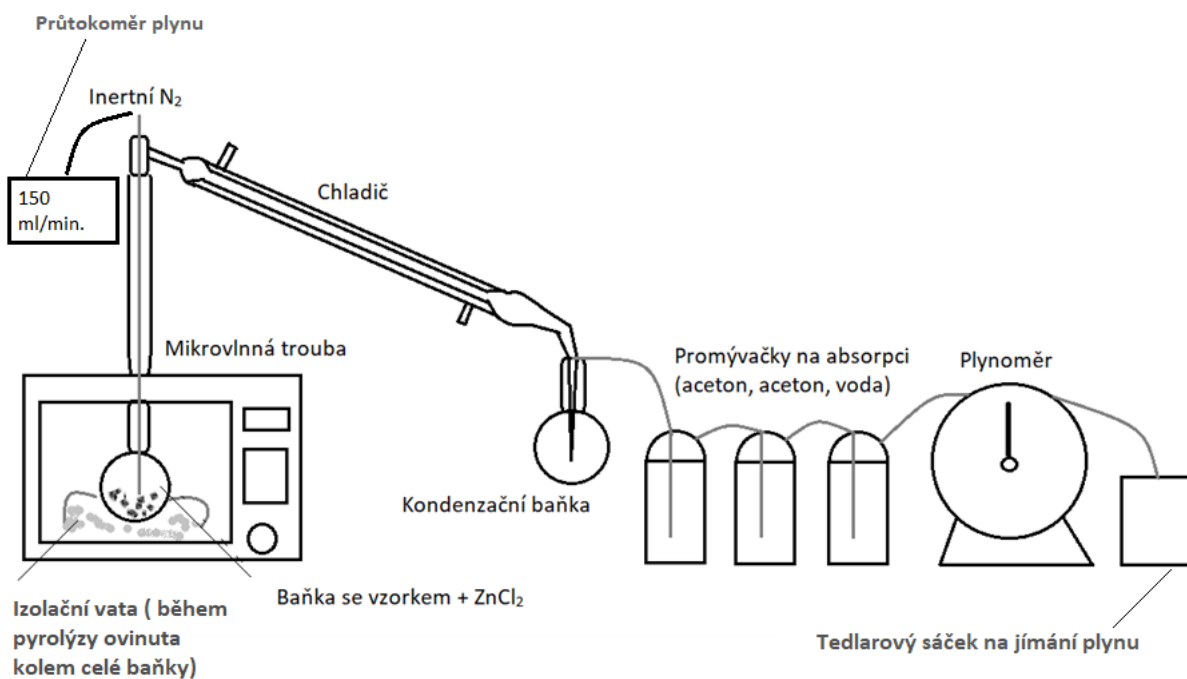
Připravený pyrolýzní uhlík (biouhel/aktivní uhlík) byl po zvážení promýván standardizovaným postupem ve třech krocích. První krok spočíval v promytí připravených uhlíkatých materiálů kyselinou chlorovodíkovou ( $0,15 \text{ mol/dm}^3$ ), druhý krok spočíval v promývání horkou destilovanou vodou (přibližně 1 l) a v třetím kroku byly připravené uhlíkaté materiály promývány přibližně 7 l studené destilované vody. Vždy byl zachován poměr 1:3 (tj. jeden díl vzorku a tři díly vody). Promývání trvalo tak dlouho, dokud nebylo pH filtrátu neutrální (pH bylo ověřeno pomocí lakmusového papírku). Po promývání a filtraci byl uhlíkatý materiál sušen v sušárně při teplotě  $105^\circ\text{C}$  po dobu asi 24 h, poté byl uložen do exikátoru. Takto vysušené biouhly/aktivní uhlíky byly podrobeny fyzikálně-chemické charakterizaci. Pro charakterizaci uhlíkatých materiálů fyzisorpcí dusíku při 77 K byl vysušený biouhel/aktivní uhlík nasítován na velikost zrna  $< 0,09 \text{ mm}$ . Pro další analýzy



sítování uhlíkatých materiálů nebylo zapotřebí, neboť velikost zrna nemá vliv na výsledky analýz.



**Obrázek 12** Fotografie laboratorní aparatury pro mikrovlnnou pyrolýzu.



**Obrázek 13** Schéma laboratorní aparatury pro mikrovlnnou pyrolýzu.

### 3.4 Charakterizace odpadní zemědělské biomasy a produktů mikrovlnné pyrolýzy

#### 3.4.1 Fyzikální adsorpce dusíku při 77 K

Fyzisorpce dusíku při 77 K byla měřena za účelem stanovit texturní vlastnosti připravených uhlíkatých materiálů (tj. specifický povrch pórů uhlíku,  $S_{BET}$ , celkový objem pórů,  $V_{net}$ , objem mikropórů,  $V_{mikro}$ , povrch mesopórů,  $S_{meso}$ , distribuci velikosti mikropórů, mesopórů a makropórů). Měření byla provedena na přístroji 3Flex (Micromeritics, USA) (Obrázek 14). Přístroj pro měření fyzisorpce dusíku při 77 K je složen z odplynovací stanice sloužící k sušení a odplynění vzorků za vakua, měřicí stanice pro samotné fyzisorpční měření v lázni kapalného dusíku a dále příslušenství jako je vakuová pumpa a připojená tlaková nádoba s dusíkem. Fyzisorpčnímu měření předcházelo vysušení a odplynění vzorku uhlíku ( $\sim 0,05\text{--}0,08$  g) při teplotě  $350^\circ\text{C}$  za vakua ( $< 1\text{ Pa}$ ) po dobu  $\sim 24$  h. Poté byl vzorek uhlíku podroben fyzisorpci dusíku při teplotě  $-196^\circ\text{C}$  (77 K). Specifický povrch pórů uhlíku,  $S_{BET}$ , byl stanoven na základě Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorie [41] pro rozmezí relativních tlaků  $p/p_0 = 0,05\text{--}0,25$ . Objem mikropórů,  $V_{mikro}$ , a povrch mesopórů,  $S_{meso}$ , uhlíku byly vyhodnoceny pomocí metody t-plot za použité standardní izotermy Carbon Black STSA. Celkový objem pórů,  $V_{net}$ , byl stanoven z adsorpční izotermy dusíku pro maximální relativní tlak  $p/p_0 = 0,99$ . Distribuce velikosti mesopórů a makropórů byla vyhodnocena za použití metody Barret-Joyner-Halenda (BJH) [42], s použitím Robertsova algoritmu [43] a standardní izotermy Carbon Black STSA s Faasovou korekcí. Distribuce velikosti mikropórů byla vyhodnocena z nízkotlaké části ( $10^{-8} < p/p_0 < 0,05$ ) adsorpční izotermy dusíku za použití Hovarth-Kawazoe metody [44], předpokládající štěrbinovou geometrii mikropórů uhlíkatého materiálu, za využití softwaru firmy Micromeritics. Fyzisorpční analýzy byly provedeny v Laboratoři analýzy paliv a odpadů Institutu environmentálních technologií, CEET, VŠB-TU Ostrava.



**Obrázek 14** Přístroj 3Flex (Micromeritics, USA).

### **3.4.2 Termogravimetrická analýza (TGA)**

TGA byla provedena s cílem stanovit obsah vlhkosti, prchavé hořlaviny, popela a pevného uhlíku (v hm.%) v zpracovávané odpadní zemědělské biomase a připravených uhlíkatých materiálech (biouhlu/aktivním uhlíku). Měření pro každý vzorek bylo provedeno 2 – 3 krát (navážka ~10 mg). Měření bylo provedeno podle standardní metody ASTM D7582 na přístroji SDT 650 (TA Instruments, USA) (Obrázek 15). Obsah vlhkosti byl stanoven z hmotnostní ztráty vzorku do teploty 105°C, obsah prchavé hořlaviny byl stanoven z hmotnostního úbytku vzorku v teplotním rozmezí 105–800°C, obojí v proudu dusíku s průtokem 100 cm<sup>3</sup>/min a s rychlostí ohřevu 10°C/min. Obsah popela byl stanoven zchlazením vzorku na 600°C a následně jeho spálením v proudu kyslíku v rozmezí teplot 600–815 °C s rychlostí ohřevu 10°C/min. Obsah pevného uhlíku byl stanoven výpočtem: pevný uhlík (v hm.%) = 100 - (vlhkost + prchavá hořlavina + popel). TGA měření byla provedena v Laboratoři analýzy paliv a odpadů Institutu environmentálních technologií, CEET, VŠB-TU Ostrava.

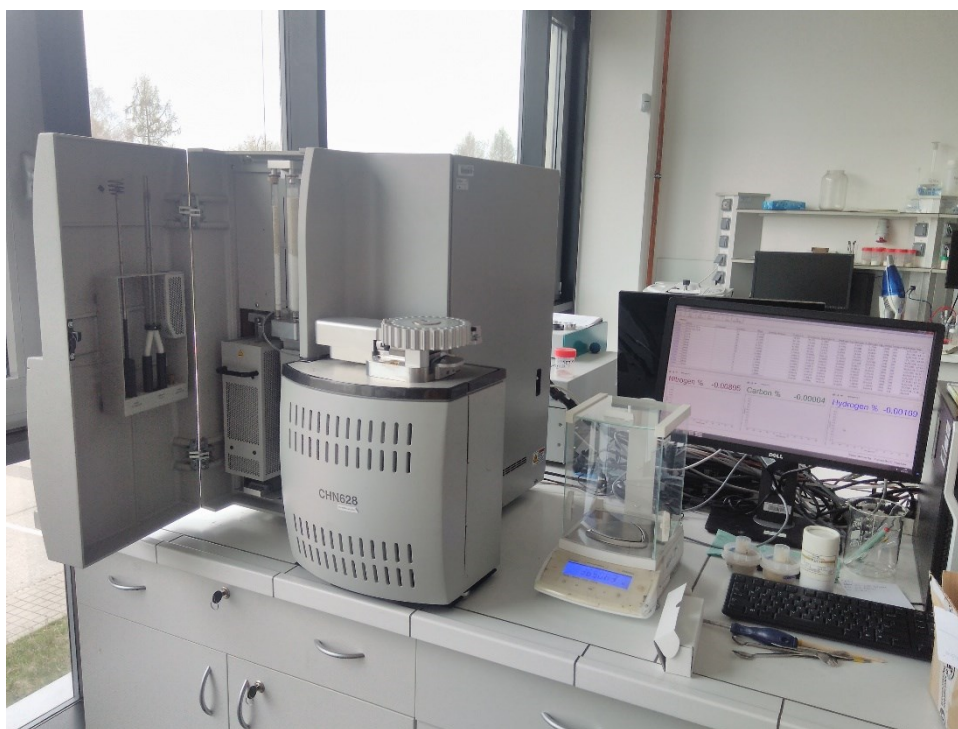




**Obrázek 15** Přístroj SDT 650 (TA Instruments, USA).

### **3.4.3 Organická elementární analýza (OEA)**

OEA byla realizována za účelem stanovení základního elementárního složení připravených uhlíkatých materiálů, konkrétně stanovení hmotnostního obsahu C, H, O, N a S (v hm.%). Pro každý uhlíkatý materiál bylo měření provedeno 3–8krát (navážku řádově desítky mg). Měření byla provedena dle standardní metody ASTM D5373-16 na přístroji CHNS 628 (LECO, USA) (Obrázek 16). Principem kvantitativního stanovení elementárního C, H a N je spálení pevného či kapalného vzorku v proudu kyslíku za vysokých teplot (až 1200°C). Vyčištěné plynné produkty spalování jako je N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, případně i SO<sub>2</sub> (v případě stanovení elementární S) jsou odděleny na jednotlivé složky a analyzovány na TCD detektoru. V této práci elementární S v uhlíkatých materiálech nebyla stanovována. Měření byla provedena v Laboratoři analýzy paliv a odpadů Institutu environmentálních technologií, CEET, VŠB-TU Ostrava.



**Obrázek 16** Přístroj CHNS 628 (LECO, USA).

### 3.4.4 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie byla měřena za účelem stanovení míry grafitzace uhlíku, konkrétně byl stanoven poměr  $I_D/I_G$  (tj. poměr intenzit ploch píků turbostratického a grafitického uhlíku). Měření bylo provedeno za použití konfokálního Ramanova spektrometru XploRA™ (HORIBA Jobin Yvon, France). Součástí přístroje je optický mikroskop Olympus BX41/51 se třemi objektivy (zvětšení 10x, 100x a 50x). Při měření vzorků byl použit objektiv se zvětšením 50x (nejvhodnější pro práškové vzorky) a laser o vlnové délce 532 nm (20–25 mW, třída 3B). Intenzita laseru byla regulována na 1% původního laserového záření. Detekce Ramanova záření probíhala na 1024 pixelovém 1“ CCD čipu, který je vzduchem chlazený a vysoce citlivý. Získané spektra byly snímány 10x po dobu 10s při nastavení mřížky s 1200 vrypy/mm. Veškeré úpravy spekter (srovnání pozadí – baselina, označení pozic pásů) byly prováděny pomocí počítačového softwaru LabSpec. Měření bylo provedeno v laboratoři Centra nanotechnologií, CEET, VŠB-TUO.

### **3.4.5 Plynová chromatografie (GC)**

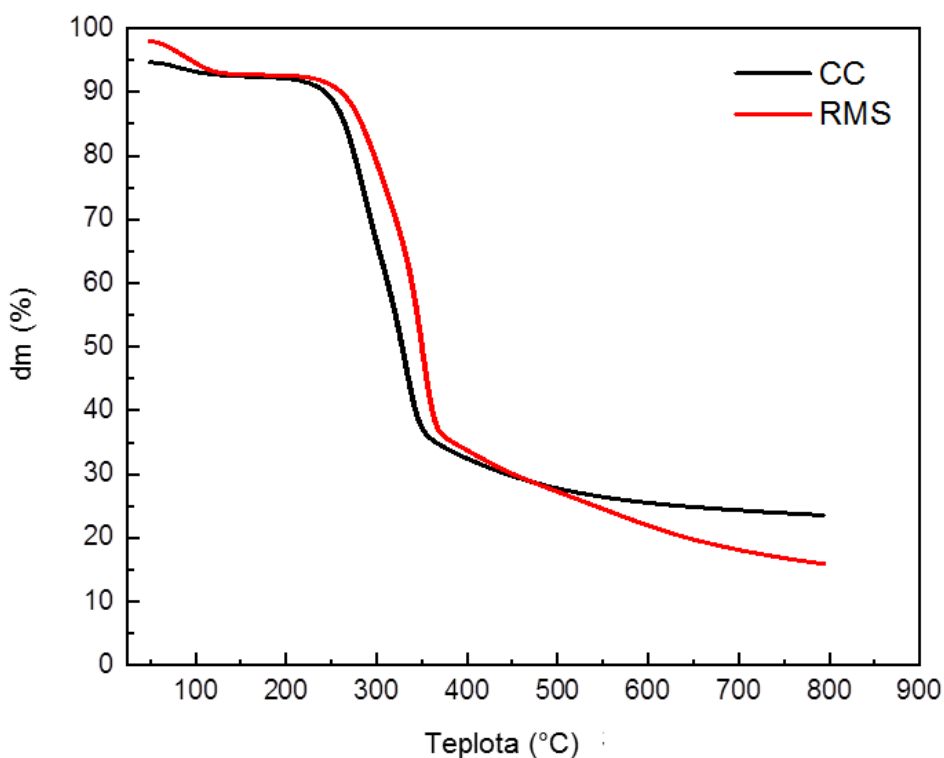
Plynová chromatografie byla využita ke kvalitativní a kvantitativní analýze pyrolýzního plynu. K analýze byl použit systém GC YL6100 (Young Lin Instrument Co.) vybavený teplotně vodivostním detektorem (TCD), plamenově-ionizačním detektorem (FID) a ShinCarbon MicroPack kolonou (2 m x 0,53 mm) umožňující kvantitativní analýzu H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>. Měření byla provedena v Laboratoři termochemických procesů Institutu environmentálních technologií, CEET, VŠB-TU Ostrava.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1 Termo-chemické vlastnosti odpadní zemědělské biomasy a připravených uhlíkatých materiálů

Byl studován průběh konvenční pyrolýzy/termického rozkladu odpadní zemědělské biomasy, který dokumentují TG a DTG křivky znázorněné v Obrázku 17 a Obrázku 18.

TG křivka (Obrázek 17) znázorňuje úbytek hmotnosti CC a RMS v závislosti na teplotě, kdy s rostoucí teplotou se jejich procentuální hmotnostní úbytek zvyšuje (tj. hmotnost CC a RMS se s rostoucí teplotou snižuje).

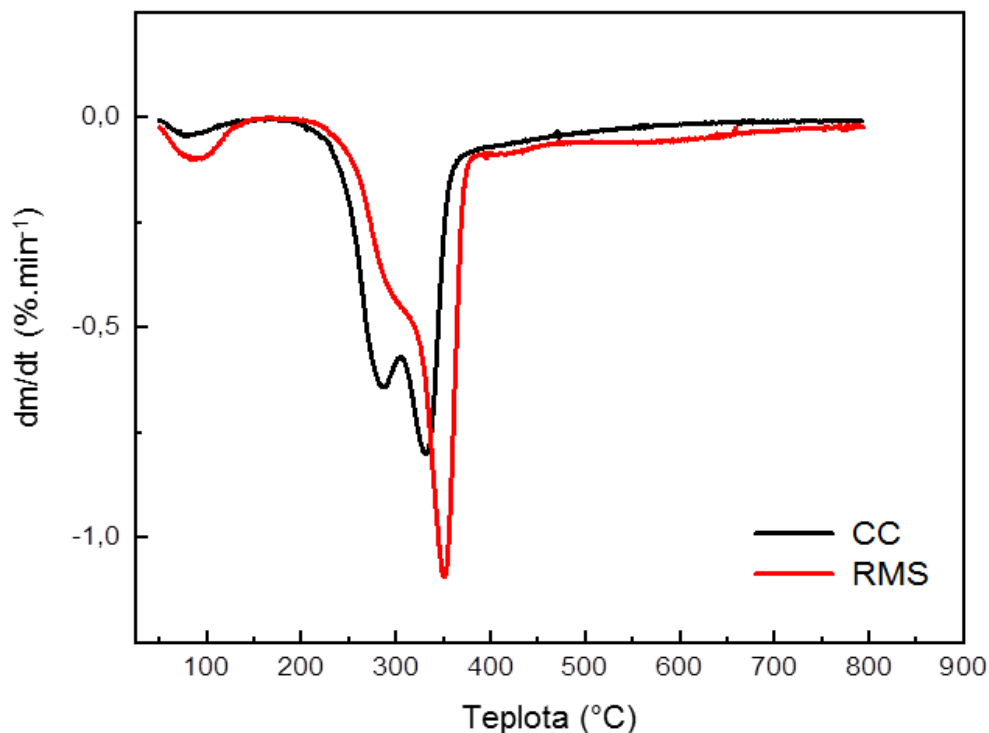


**Obrázek 17** TG křivky odpadní zemědělské biomasy CC a RMS.

Z Obrázku 17 je patrné, že TG křivky nedosáhly nulové hodnoty ani při dosažení teploty 800 °C, ale pouze ~24 hm.% pro CC a ~16 hm.% pro RMS. To odpovídá skutečnosti, že ~76 hm.% (pro CC) a ~84 hm.% pro (RMS) těkavých složek bylo během pyrolýzy uvolněno z biomasy. Tato množství korelují s obsahem vlhkosti a prchavé hořlaviny určené proximativní analýzou (~79 hm.% pro CC a ~81 hm.% pro RMS, Tabulka 6). Z TG křivek je rovněž patrné, že množství pevného zbytku je pro CC vyšší než pro RMS, což koreluje

s obsahem fixního uhlíku a popela (~21 hm.% pro CC a ~19 hm.% pro RMS, Tabulka 6) určeného proximativní analýzou.

První derivace TG křivky v závislosti na teplotě je znázorněna v Obrázku 18.



**Obrázek 18** DTG křivky odpadní zemědělské biomasy CC a RMS.

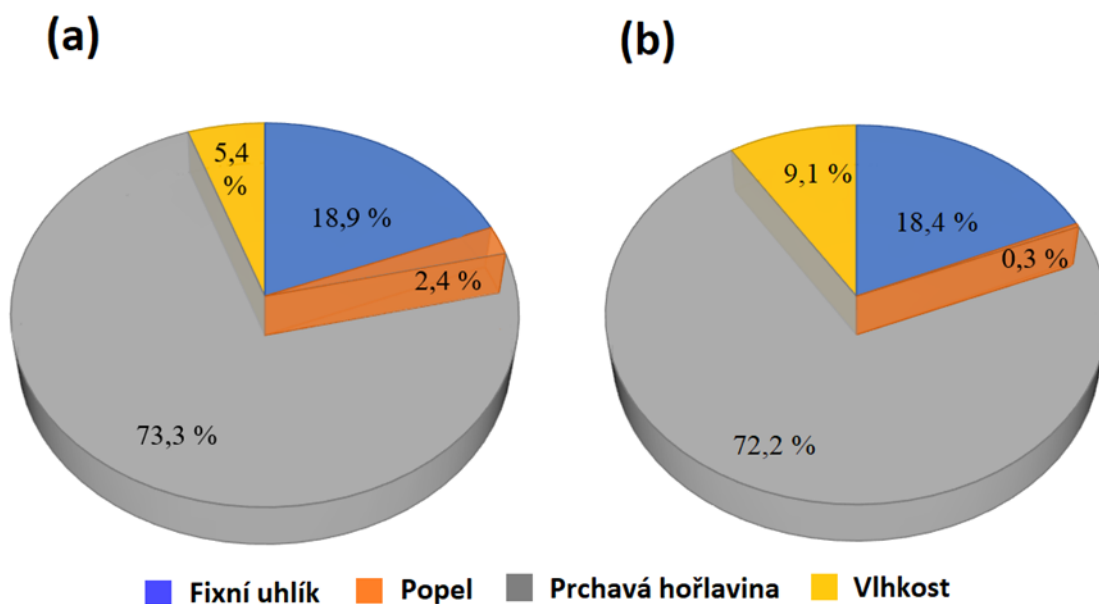
DTG křivky jsou charakteristické dvěma píky – nízkoteplotním a vysokoteplotním. Nízkoteplotní pík v teplotním rozmezí 25–150°C s maximem při ~85°C odpovídá odstranění vlhkosti ze zemědělské biomasy (~2 hm.% pro CC a ~5 hm.% pro RMS). Vysokoteplotní pík odpovídá rozkladu lignin-celulózové struktury zemědělské biomasy a je patrné, že rozklad začíná při teplotě 150°C a končí při ~500°C pro CC a při ~800°C pro RMS. Podle Morana a spol. [45] se lignin začíná rozkládat již při teplotě < 200°C, zatímco hemicelulóza a celulóza se začíná rozkládat až v teplotním intervalu 220–250°C. Tepelně stálější lignin se však rozkládá mnohem pomaleji než celulóza, a proto vysokoteplotní pík primárně odpovídá rozkladu hemicelulózy a paralelnímu rozkladu ligninu.

DTG píky od 150–304°C (s maximem při 285°C) odpovídají rozkladu hemicelulózy a píky od 304–400°C (s maximem při 332°C pro CC a při 353°C pro RMS) odpovídají rozkladu celulózy [46]. Těžce rozložitelný lignin se rozkládá až do teplot 900°C [46]. Tento fakt potvrzuje pík od ~400°C do ~800°C u DTG křivky RMS, a vyšší obsah ligninu v RMS

(~57 hm.%) v porovnání s CC (~11 hm.%). Celkové hmotnostní úbytky vysokoteplotních píku jsou pro CC ~51 hm.% a pro RMS ~71 hm.%, které odpovídají rozkladu hemicelulózy, celulózy a ligninu.

**Tabulka 6** Výsledky termického rozkladu odpadní zemědělské biomasy, připravených biouhlů a aktivních uhlí, stanovené proximativní analýzou.

<b>Surovina</b>	<b>Fixní uhlík (hm.%)</b>	<b>Popel (hm.%)</b>	<b>Prchavá hořlavina (hm.%)</b>	<b>Vlhkost (hm.%)</b>
CC	18,9	2,4	73,3	5,4
RMS	18,4	0,3	72,2	9,1
B-CC-20-NF	90,1	2,2	5,4	2,3
B-CC-20-NB	91,2	1,8	4,8	2,2
AC-CC-20-NF	89,0	2,0	6,7	2,3
AC-CC-20-NB	88,5	1,8	7,8	2,0
B-CC-60-NF	86,4	4,2	6,5	2,9
B-CC-60-NB	86,1	3,9	7,2	2,8
AC-CC-60-NF	85,4	4,1	8,5	2,0
AC-CC-60-NB	87,1	2,8	8,0	2,2
B-RMS-20-NF	92,6	0,7	5,0	1,7
B-RMS-20-NB	90,8	0,6	6,5	2,0
AC-RMS-20-NF	88,0	0,8	9,24	1,9
AC-RMS-20-NB	89,7	0,5	7,7	2,2
B-RMS-60-NF	89,1	0,9	7,6	2,4
B-RMS-60-NB	90,1	1,1	6,8	2,0
AC-RMS-60-NF	87,9	3,0	7,2	1,9
AC-RMS-60-NB	88,5	3,8	5,8	1,9



**Obrázek 19** Produkty termického rozkladu odpadní zemědělské biomasy: (a) CC, (b) RMS.

Proximativní analýza vstupních surovin (CC a RMS) prokázala, že obě odpadní zemědělské suroviny produkují obdobný poměr fixního uhlíku ~19 hm.% a prchavé hořlaviny ~73 hm.%. Rozdíl lze vidět v množství popela, kdy spálením CC vzniká ~2,4 hm.% popela a RMS pouze ~0,3 hm.% popela (Obrázek 19).

Proximativní analýza biouhlů a aktivních uhlíků odhalila mírné změny v obsahu jednotlivých složek, a to zejména v důsledku použití aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$  a vlivem hmotnosti vsádky suroviny (20 g *versus* 60 g). Z Tabulky 6 lze vidět, že v důsledku aktivace obou odpadních zemědělských surovin  $\text{ZnCl}_2$  připravené aktivní uhlíky obsahují méně fixního uhlíku, ale více prchavé hořlaviny než biouhly. To svědčí o skutečnosti, že mikrovlnná pyrolýza suroviny s aktivátorem by mohla probíhat o pár minut déle za účelem úplného zpyrolyzování. Výjimkou však jsou aktivní uhlíky z aktivace 60 g vsádky RMS, kdy přídavek aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$  snížil množství fixního uhlíku a zvýšil množství popela v aktivním uhlíku. Tato skutečnost svědčí o tom, že u 60 g vsádky RMS s aktivátorem mikrovlnná pyrolýza sice probíhala dostatečnou dobu, ale dochází buď ke změnám ve struktuře aktivního uhlíku, nebo byl nedostatečně vymyt aktivátor, který následně tvoří anorganický popel. Obecně lze říci, že změny ve složení uhlíků způsobené změnami parametrů přípravy/pyrolýzy jsou méně významné u RMS než u CC. Způsob dávkování dusíku pro mikrovlnnou pyrolýzu CC a RMS (vsádkově *versus* v průtoku 150 ml/min) neměl významnější vliv na složení uhlíkatých materiálů. Co se týče vlivu vsádky (20 g *versus* 60 g) pro CC, uhlíkaté materiály

z 60 g vsádky obsahují méně fixního uhlíku a více popela a prchavé hořlaviny. Co se týče vlivu vsádky (20 g *versus* 60 g) pro RMS, až na nevýznamný pokles obsahu fixního uhlíku a zvýšený obsah popele u 60 g vsádky v porovnání s 20 g vsádkou nejsou pozorovány významnější změny ve složení uhlíků. Tyto výsledky naznačují, že je lepší pyrolyzovat menší (20 g) množství CC, u RMS je to jedno.

## **4.2 Chemické složení a strukturní vlastnosti odpadní zemědělské biomasy a připravených uhlíkatých materiálů**

Za účelem stanovení chemického složení (tj. obsahu elementárního C, H, N, S a O) obou zemědělských surovin i připravených uhlíkatých materiálů byla provedena organická elementární analýza.

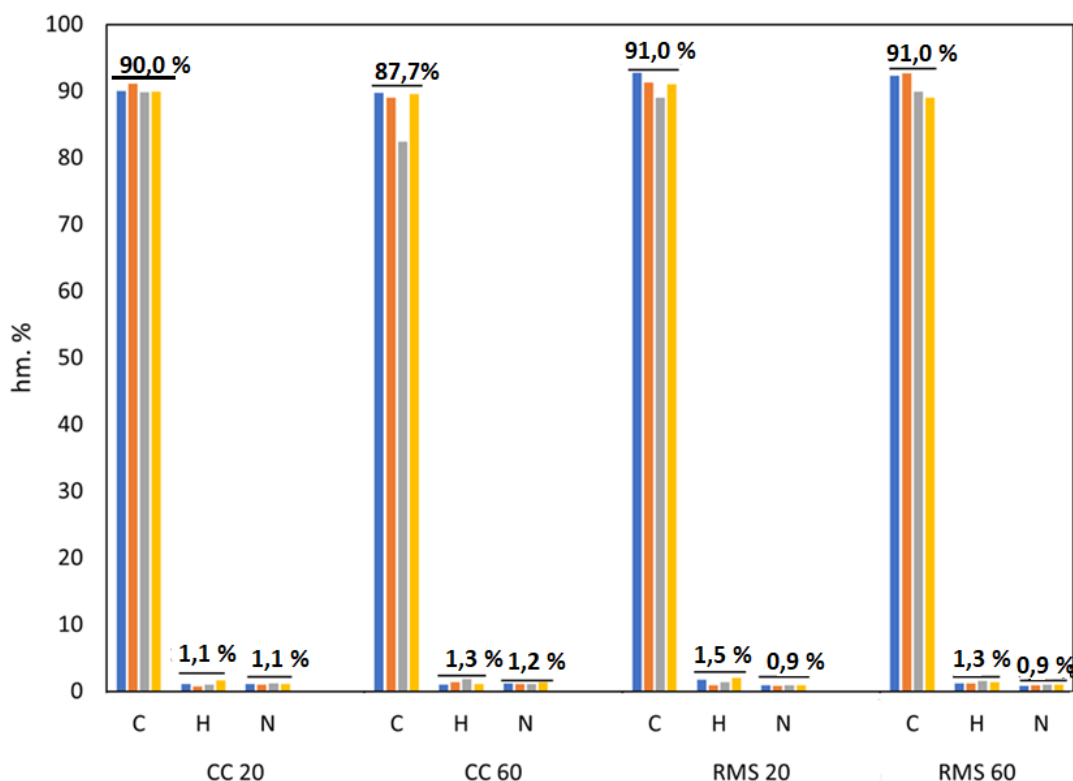
Bylo prokázáno, že prvkové složení obou surovin je velmi podobné (Tabulka 7). Zemědělské suroviny obsahují nejvíce C (~44–46 hm.%) a O (~47–50 hm.%), dále pak ~6 hm.% H a zanedbatelná množství N (0,1 hm% CC) a S (0,3 hm.% RMS). Vyšší obsah dusíku v CC (v porovnání s RMS) může být způsoben používáním hnojiv.

Co se týče elementárního složení biouhlů a aktivních uhlíků, z Obrázku 20 lze vidět, že uhlíkaté materiály připravené z RMS mají vyšší obsah C ~91 hm.% a H ~1,4 hm.% a méně N ~ 0,9 hm.% než uhlíkaté materiály připravené z CC.



**Tabulka 7** Výsledky elementárního složení a strukturní vlastnosti použité biomasy, připravených biouhlů a aktivních uhlíků, stanovené organickou elementární analýzou a Ramanovou spektroskopií.

Surovina	Organická elementární analýza				Ramanova spektroskopie
	C	H	N	S	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	(hm.%)	(hm.%)	(hm.%)	(hm.%)	(-)
CC	43,5	6,3	0,1	0,1	-
RMS	45,6	6,4	0,0	0,3	-
B-CC-20-NF	90,0	1,1	1,1	-	0,85
B-CC-20-NB	91,1	0,7	1,0	-	1,01
AC-CC-20-NF	89,9	1,0	1,2	-	0,92
AC-CC-20-NB	90,0	1,7	1,1	-	0,90
B-CC-60-NF	89,7	1,0	1,2	-	0,99
B-CC-60-NB	89,0	1,4	1,1	-	0,91
AC-CC-60-NF	82,4	1,9	1,1	-	1,01
AC-CC-60-NB	89,6	1,1	1,4	-	0,96
B-RMS-20-NF	92,8	1,7	0,9	-	0,94
B-RMS-20-NB	91,3	1,0	0,9	-	1,02
AC-RMS-20-NF	89,0	1,4	0,9	-	0,93
AC-RMS-20-NB	91,0	2,0	1,0	-	0,91
B-RMS-60-NF	92,3	1,2	0,9	-	0,96
B-RMS-60-NB	92,6	1,2	0,9	-	0,96
AC-RMS-60-NF	89,9	1,5	1,0	-	0,87
AC-RMS-60-NB	89,1	1,4	1,0	-	0,90



**Obrázek 20** Prvkové složení připravených biouhlů a aktivních uhlíků ze zemědělské biomasy CC a RMS.

Co se týče vlivu aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$ , způsobu zajištění inertní atmosféry v průběhu mikrovlnné pyrolýzy a hmotnosti vsádky suroviny (20 g *versus* 60 g) na míru grafitizace jednotlivých uhlíkatých materiálů, lze říci, že pro RMS chemická aktivace  $\text{ZnCl}_2$  a zvětšení hmotnosti vsádky z 20 g na 60 g přispělo k vyšší míře grafitizace uhlíku (Tabulka 7). Rozdílný způsob zajištění inertní atmosféry během mikrovlnné pyrolýzy se na míře grafitizace uhlíkatých materiálů z RMS tolik neprojevil. Pro CC jsou výsledky ohledně míry grafitizace nejednoznačné a nesystematické, pravděpodobně z důvodu kolísání výkonu magnetronu během jednotlivých experimentů. Pro CC je tedy nezbytné provést další experimenty, aby mohly být učiněny přesnější závěry.

### 4.3 Vliv optimalizovaných parametrů přípravy/mikrovlnné pyrolýzy na texturní vlastnosti uhlíkatých materiálů

Texturní vlastnosti jako specifický povrch pórů, povrch mesopórů, objem mikropórů, celkový objem pórů a distribuce velikosti pórů připravených uhlíkatých materiálů byly stanoveny pomocí fyzisorpce dusíku při 77 K. Texturní vlastnosti připravených biouhlů

a aktivních uhlíků jsou sumarizovány v Tabulce 8. Naměřené adsorpčně-desorpční isotermy dusíku a vyhodnocené distribuce velikosti pórů biouhlů a aktivních uhlíků připravených mikrovlnnou pyrolýzou CC jsou pro 20 g vsádku znázorněny v Obrázku 21 a pro 60 g vsádku v Obrázku 22. Naměřené adsorpčně-desorpční isotermy dusíku a vyhodnocené distribuce velikosti pórů biouhlů a aktivních uhlíků připravených mikrovlnnou pyrolýzou RMS jsou pro 20 g vsádku zobrazeny v Obrázku 23 a pro 60 g vsádku v Obrázku 24.

**Tabulka 8** Texturní vlastnosti připravených biouhlů a aktivních uhlíků, stanovené fyzikální adsorpcí dusíku při 77 K.

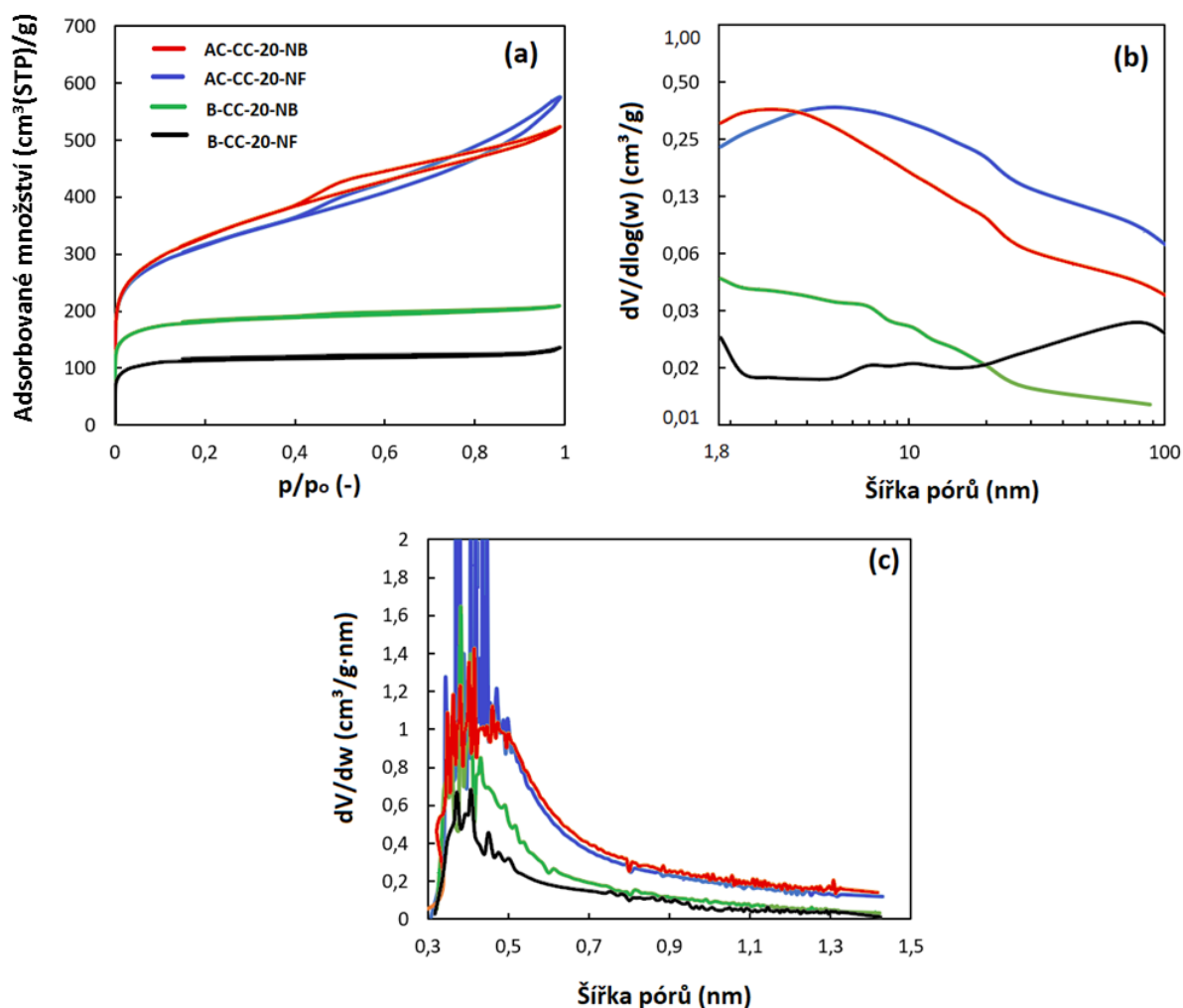
<b>Uhlíkatý materiál</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>S<sub>meso</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>micro</sub> (mm<sup>3</sup>liq/g)</b>	<b>V<sub>net</sub> (mm<sup>3</sup>liq/g)</b>	<b>Střední velikost mikropórů (nm)</b>
B-CC-20-NF	380	27	165	210	0,50
B-CC-20-NB	604	65	255	324	0,48
AC-CC-20-NF	1089	489	283	891	0,53
AC-CC-20-NB	1153	536	287	809	0,55
B-CC-60-NF	555	74	227	295	0,47
B-CC-60-NB	490	44	222	281	0,50
AC-CC-60-NF	926	581	170	1052	0,57
AC-CC-60-NB	1480	801	314	1007	0,57
B-RMS-20-NF	385	42	172	224	0,50
B-RMS-20-NB	485	37	213	255	0,47
AC-RMS-20-NF	1187	614	266	1112	0,55
AC-RMS-20-NB	1242	1066	93	1177	0,57
B-RMS-60-NF	432	43	184	232	0,46
B-RMS-60-NB	349	35	157	197	0,52
AC-RMS-60-NF	1176	745	199	1057	0,57
AC-RMS-60-NB	1124	723	185	922	0,58

Legenda: S<sub>BET</sub> – specifický povrch pórů, S<sub>meso</sub> – povrch mesopórů, V<sub>micro</sub> – objem mikropórů, V<sub>net</sub> – celkový objem pórů při relativním tlaku p/p<sub>0</sub> = 0,99, B – biouhel, AC – aktivní uhlík, NB – v aparatuře vytvořena inertní atmosféra dusík, dusík uzavřen před pyrolýzou (anglicky nitrogen batch), NF – průtok dusíku 150 ml/min během pyrolýzy (anglicky nitrogen flow)

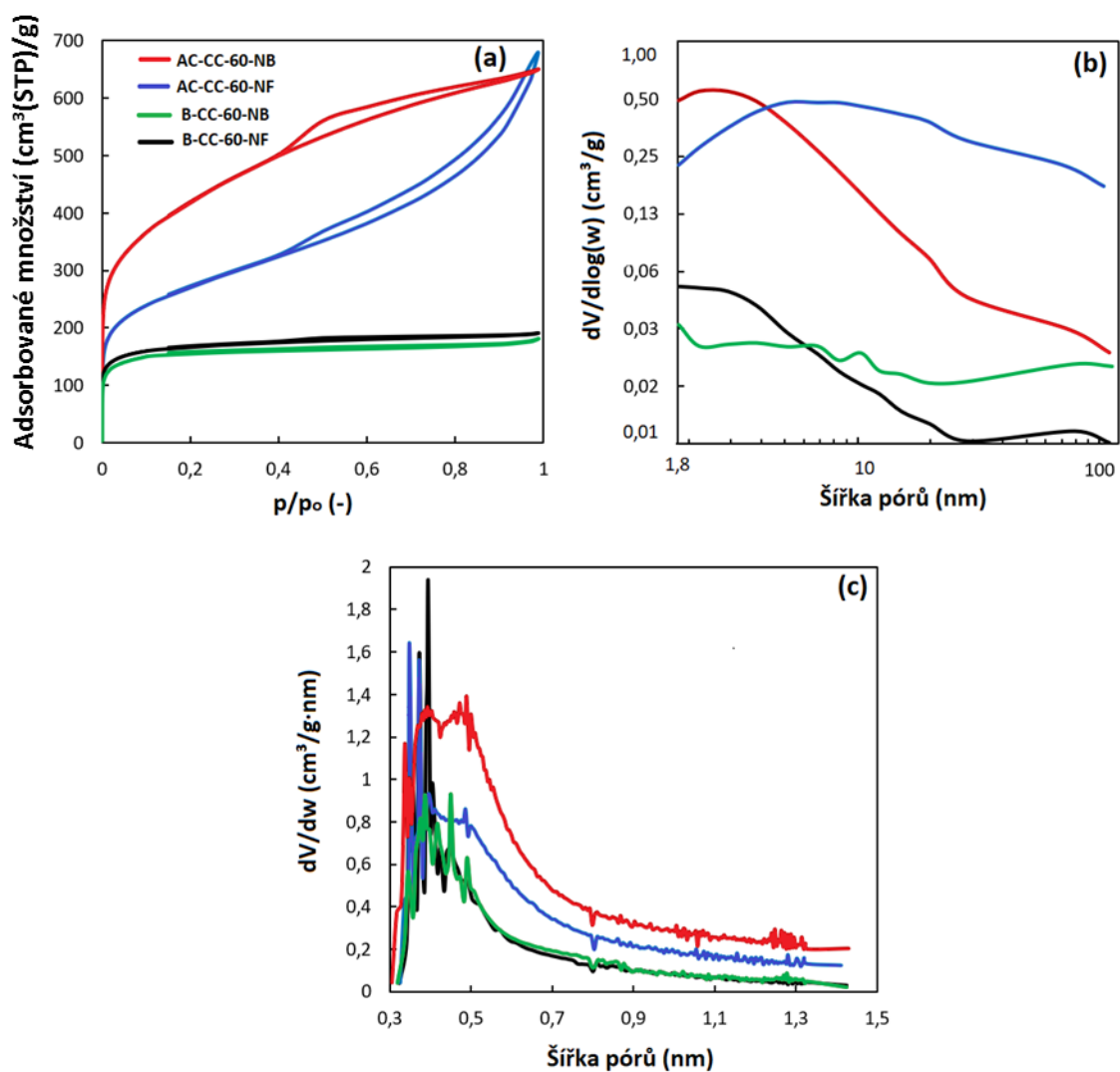
Z Obrázku 21a a Obrázku 22a lze vidět, že biouhly z CC jsou charakteristické adsorpčně-desorpční izotermou I. typu (dle IUPAC klasifikace), typickou pro mikroporézní adsorbenty. Velmi úzká hysterézní smyčka adsorpčně-desorpčních izoterm, která je velmi špatně viditelná, pak indikuje existenci nehomogenní sítě mesopórů a makropórů. S těmito rysy adsorpčně-desorpčních izoterm biouhlů z CC korespondují vyhodnocené distribuce velikosti mesopórů a makropórů (Obrázek 21b, Obrázek 22b), tak i mikropórů (Obrázek 21c, Obrázek 22c). Přídavek aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$  k 20 g i 60 g vsádce CC vedl k významným změnám v porézní struktuře připravených aktivních uhlíků, zejména k vytvoření sítě menších mesopórů (s průměrem 2–8 nm) a ke zvětšení velikosti/šířky mikropórů (Obrázek 21c, Obrázek 22c). Aktivní uhlíky z CC jsou charakteristické adsorpčně-desorpční izotermou I.+IV. typu (dle IUPAC klasifikace), typickou pro mesoporézní adsorbenty s mikropóry. Tyto změny v porézní struktuře aktivních uhlíků se promítly do nárůstu povrchu mesopórů, který vzrostl z  $\sim 27\text{--}74 \text{ m}^2/\text{g}$  (pro biouhly z CC) na  $489\text{--}801 \text{ m}^2/\text{g}$  (pro aktivní uhlíky z CC), zvětšení celkového objemu pórů (z  $\sim 210\text{--}324 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$  pro biouhly na  $809\text{--}1052 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$  pro aktivní uhlíky) a specifického povrchu (z  $\sim 380\text{--}604 \text{ m}^2/\text{g}$  pro biouhly na  $926\text{--}1480 \text{ m}^2/\text{g}$  pro aktivní uhlíky z CC). Aktivace CC  $\text{ZnCl}_2$  se významněji nepodílí na tvorbě nových mikropórů (tj. zvětšování objemu mikropórů). O vlivu zajištění inertní atmosféry (vsádkově *versus* v průtoku) a hmotnosti vsádky CC (20 g *versus* 60 g) na texturní vlastnosti uhlíkatých materiálů nelze jednoznačně usuzovat, neboť jak naznačují výsledky strukturních vlastností biouhlů a aktivních uhlíků z CC (Tabulka 7), pravděpodobně docházelo ke kolísání výkonu magnetronu a tato skutečnost může mít vliv i na texturní vlastnosti uhlíkatých materiálů z CC.

Biouhly připravené z RMS jsou obdobně jako biouhly připravené z CC zejména mikroporézní, charakteristické I. typem izoterm (dle klasifikace IUPAC), s velmi úzkou hysterézní smyčkou dokumentující přítomnost nehomogenní sítě mesopórů (zejména s průměrem  $< 20 \text{ nm}$ ) o velikosti povrchu  $35\text{--}42 \text{ m}^2/\text{g}$ . Aktivní uhlíky z RMS obdobně jako aktivní uhlíky z CC mají mikroporézní-mezoporézní strukturu (Obrázek 23a, Obrázek 24a). Velikost mesopórů aktivních uhlíků z RMS je podobná jako velikost mesopórů biouhlů z RMS (Obrázek 23b, Obrázek 24b), ale mesopóry v aktivních uhlících mají mnohem větší povrch ( $\sim 614\text{--}1066 \text{ m}^2/\text{g}$ ) než v biouhlech. Objem mikropórů aktivních uhlíků se pohybuje v rozmezí  $\sim 93\text{--}266 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$ , v biouhlech v rozmezí  $\sim 157\text{--}213 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$ . Přídavek aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$  k RMS se podílí na vytvoření vysokopovrchové mesoporézní struktury aktivního uhlíku a zvětšení velikosti/šířky mikropórů (Obrázek 23c, Obrázek 24c), nepodílí se však na zvětšování objemu mikropórů. U 20 g vsádky RMS se vliv způsobu zajištění atmosféry dusíku (vsádkově *versus* průtočně) na texturní vlastnosti uhlíkatých materiálů

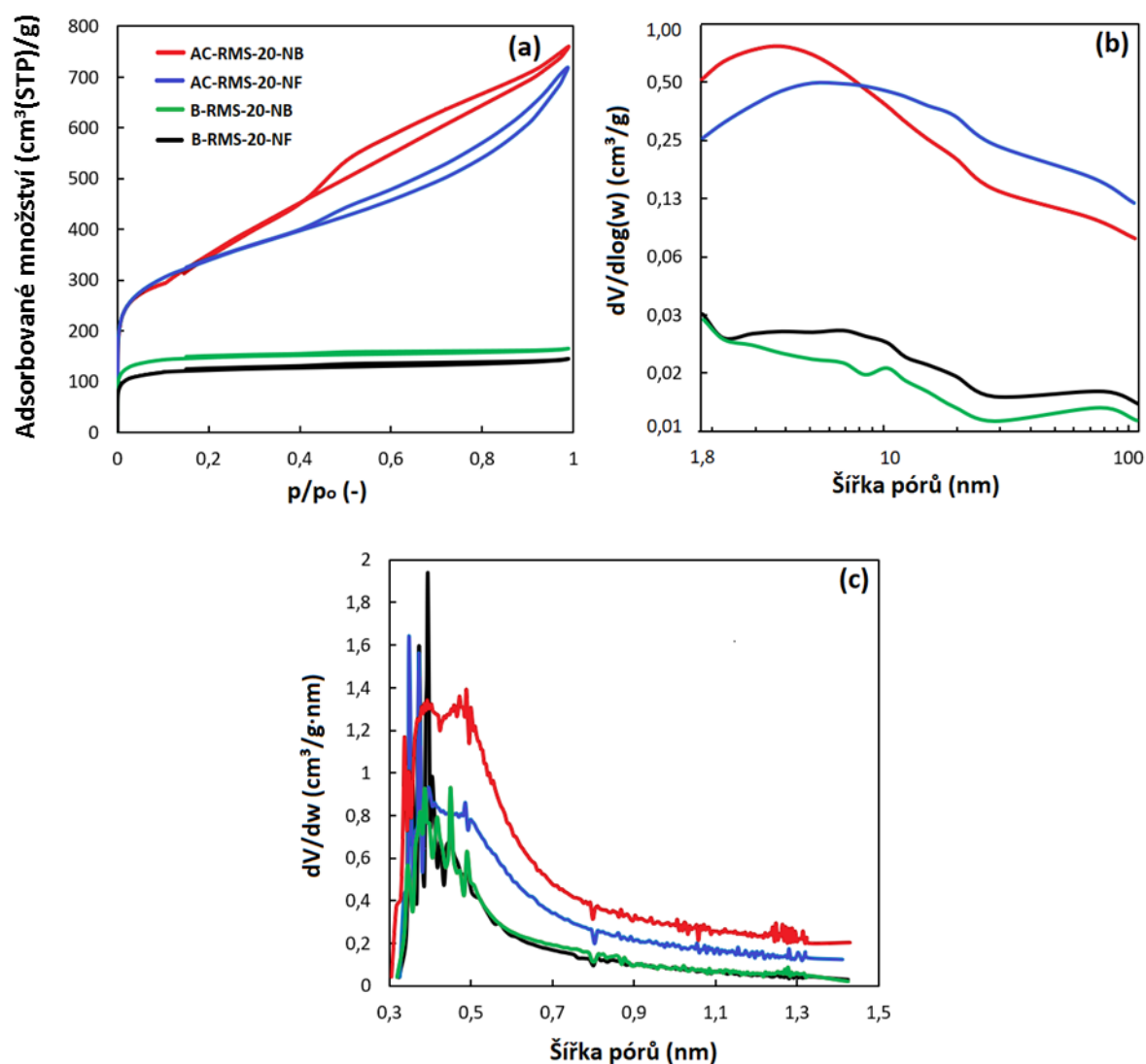
projevil – vlivem vsádkově nadávkovaného dusíku u biouhlu došlo ke zvětšení objemu mikropórů, u aktivního uhlíku ke zvětšení povrchu mesopórů, celkově však nedošlo k žádným významným změnám v rámci celkového objemu pórů uhlíkatých materiálů. U 60 g vsádky RMS se vliv způsobu zajištění atmosféry na texturní vlastnosti uhlíkatých materiálů tolik neprojevil. Důvodem, proč rozdílné zajištění atmosféry dusíku nemá významný vliv na texturní vlastnosti uhlíkatých materiálů pravděpodobně je, že se vlivem geometrie baňky se vytváří nad vrstvou pyrolyzované suroviny ‘poklička dusíku’. Dusík v průtoku v poměrně husté vrstvě RMS/suroviny tak špatně difunduje do objemu suroviny v průběhu pyrolýzy a nastává tak podobná situace jako při vsádkově nadávkovaném dusíku.



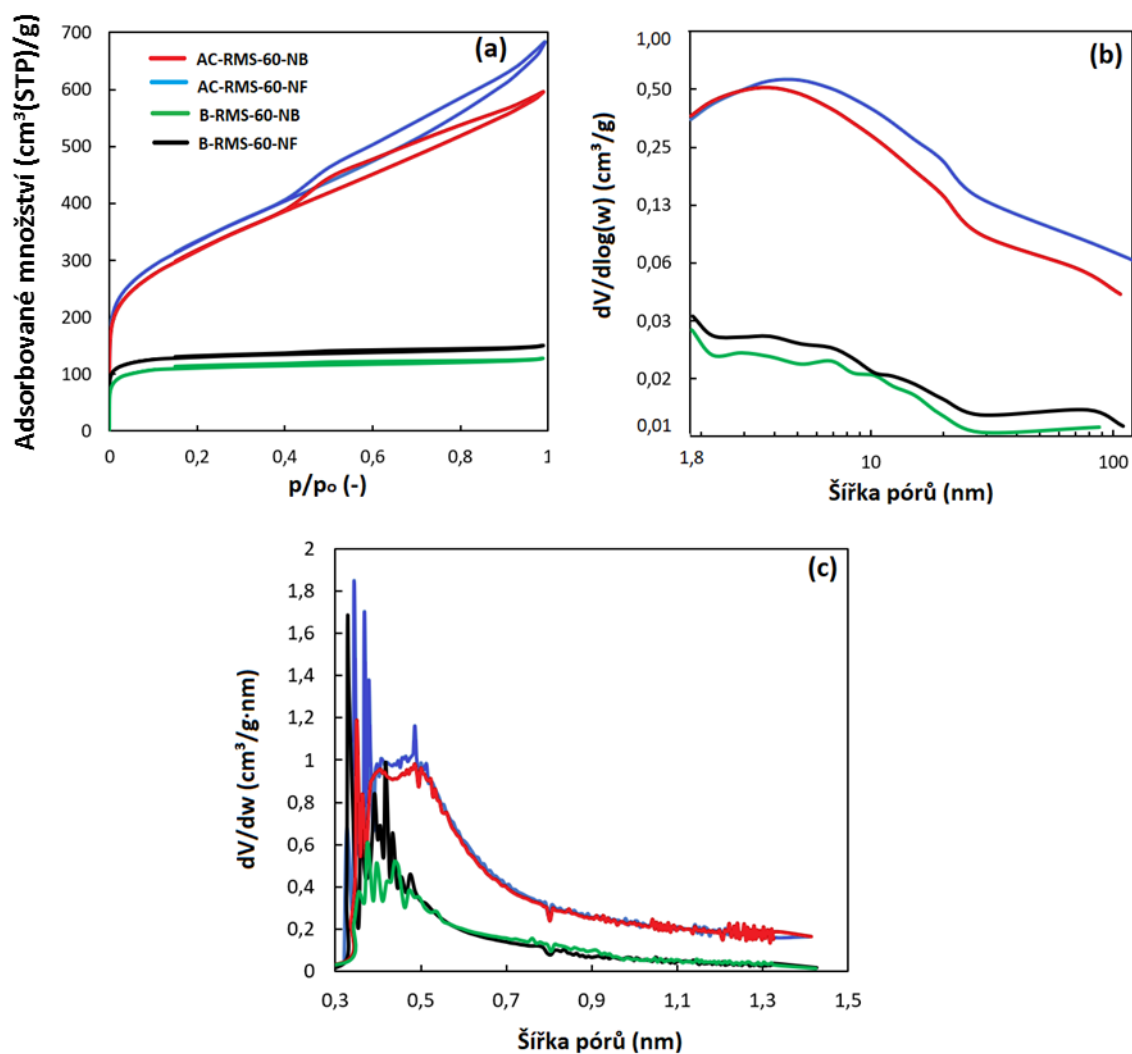
**Obrázek 21** (a) Naměřené adsorpčně-desorpční isotermy dusíku a vyhodnocené distribuce velikosti (b) mesopórů a makropórů a (c) mikropórů biouhlů a aktivních uhlíků připravených mikrovlnnou pyrolýzou 20 g vsádky CC.



**Obrázek 22** (a) Naměřené adsorpčně-desorpční isotermy dusíku a vyhodnocené distribuce velikosti (b) mesopórů a makropórů a (c) mikropórů biouhlů a aktivních uhlíků připravených mikrovlnnou pyrolýzou 60 g vsádky CC.



**Obrázek 23** (a) Naměřené adsorpčně-desorpční isotermy dusíku a vyhodnocené distribuce velikosti (b) mesopórů a makropórů a (c) mikropórů biouhlů a aktivních uhlíků připravených mikrovlnnou pyrolýzou 20 g vsádky RMS.



**Obrázek 24** (a) Naměřené adsorpčně-desorpční isotermy dusíku a vyhodnocené distribuce velikosti (b) mesopórů a makropórů a (c) mikropórů biouhlů a aktivních uhlíků připravených mikrovlnnou pyrolýzou 60 g vsádky RMS.

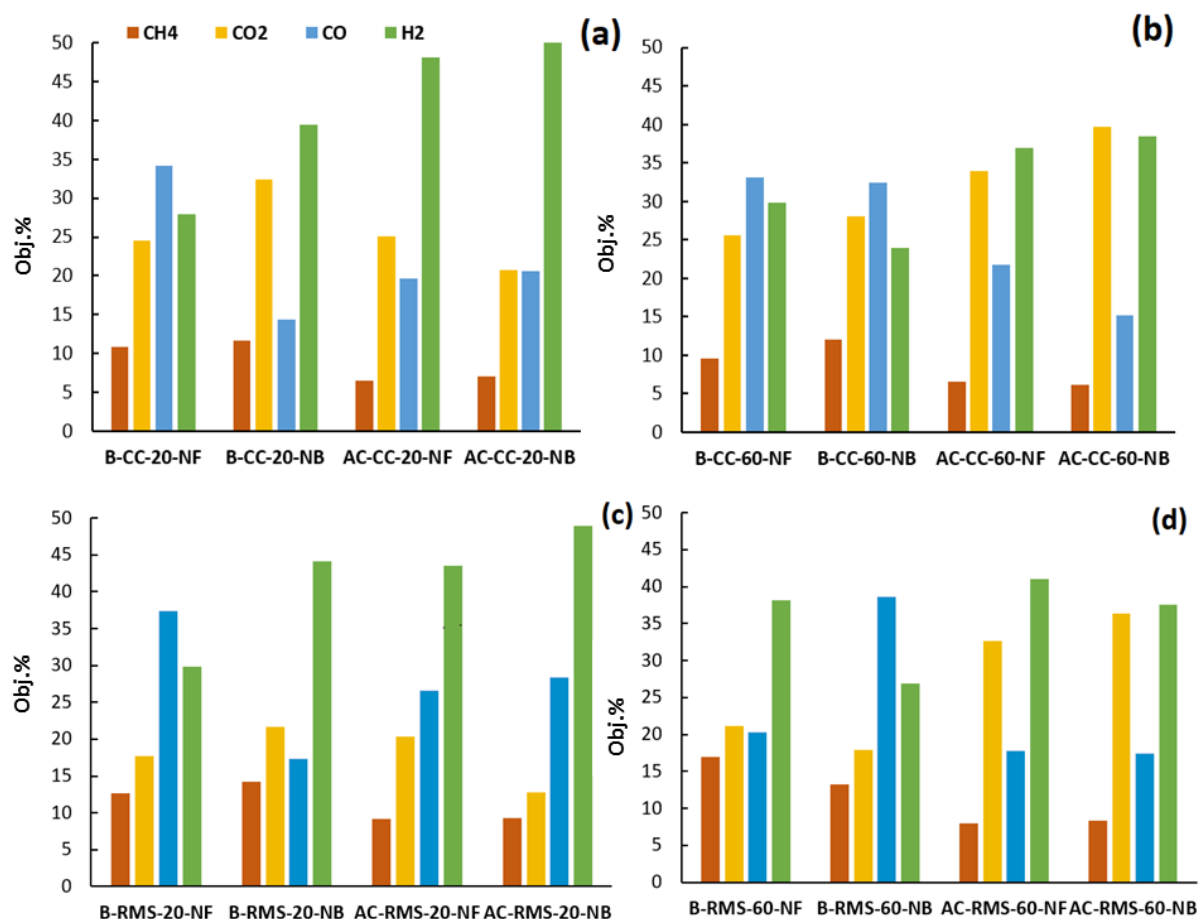


#### 4.4 Vliv optimalizovaných parametrů přípravy/mikrovlnné pyrolýzy na složení pyrolýzního plynu

V průběhu pyrolýzních experimentů vedoucích k získání jednotlivých biouhlů a aktivních uhlíků byl do speciálních Tedlarových sáčku odebírán pyrolýzní plyn, jakožto další produkt mikrovlnné pyrolýzy, a bylo analyzováno jeho složení pomocí plynové chromatografie. Byl zjišťován obsah  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  a  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Kvantitativní a kvalitativní výsledky složení pyrolýzního plynu z jednotlivých experimentů jsou shrnuty v Tabulce 9 a pro větší přehlednost znázorněny v Obrázku 25.

**Tabulka 9** Složení pyrolýzního plynu získaného při přípravě jednotlivých uhlíkatých materiálů.

Uhlíkatý materiál	$\text{CH}_4$ (obj.%)	$\text{CO}_2$ (obj.%)	$\text{CO}$ (obj.%)	$\text{H}_2$ (obj.%)	$\text{C}_2\text{H}_4$ (obj.%)	$\text{C}_2\text{H}_6$ (obj.%)
B-CC-20-NF	10,8	24,5	34,1	27,9	1,7	0,7
B-CC-20-NB	11,6	32,4	14,4	39,4	1,3	0,8
AC-CC-20-NF	6,5	25,1	19,7	48,1	0,2	0,2
AC-CC-20-NB	7,1	20,7	20,6	50,6	0,6	0,2
B-CC-60-NF	9,6	25,6	33,1	29,9	1,2	0,5
B-CC-60-NB	12,1	28,1	32,5	24,0	2,2	0,7
AC-CC-60-NF	6,6	33,9	21,7	36,9	0,3	0,3
AC-CC-60-NB	6,1	39,7	15,2	38,5	0,2	0,2
B-RMS-20-NF	12,6	17,7	37,4	29,9	1,6	0,6
B-RMS-20-NB	14,2	21,7	17,3	44,2	1,6	0,7
AC-RMS-20-NF	9,2	20,3	26,6	43,6	0,1	0,1
AC-RMS-20-NB	9,3	12,8	28,4	49,0	0,2	0,2
B-RMS-60-NF	16,9	21,1	20,3	38,2	2,5	0,7
B-RMS-60-NB	13,2	17,9	38,6	26,9	2,0	0,6
AC-RMS-60-NF	8,0	32,6	17,8	41,0	0,2	0,2
AC-RMS-60-NB	8,3	36,3	17,4	37,5	0,2	0,2



**Obrázek 25** Grafické znázornění složení pyrolýzního plynu.

Z uvedených výsledků vyplývá, že hlavními produkty mikrovlnné pyrolýzy jsou  $H_2$  a  $CO_2$ , dále pak  $CO$  a  $CH_4$ . Ethylen ( $C_2H_4$ ) a ethan ( $C_2H_6$ ) byly minoritními produkty v množstvích 0,2–2,5 obj.% a 0,2–0,8 obj.%. Z Obrázku 25 lze vidět, že přidavek aktivačního činidla  $ZnCl_2$  jak k CC, tak RMS, bez ohledu na velikost pyrolýzované dávky suroviny, vede ke snížení produkce  $CH_4$  a zvýšení produkce  $H_2$ . Na vliv aktivačního činidla na produkci  $CO_2$  a  $CO$  nelze jednoznačně usuzovat s ohledem na výsledky z 20 g vsádky, ale na základě výsledků pro 60 g vsádku surovin se jeví, že aktivační činidlo přispívá ke snížení produkce  $CO$  a zvýšení produkce  $CO_2$ .

## 5 ZÁVĚR

Úkolem bakalářské práce bylo nalezení optimálních parametrů přípravy uhlíkatých materiálů mikrovlnnou pyrolýzou odpadní zemědělské biomasy - kukuřičného klasu (zkratkou CC), jakožto suroviny s vysokým obsahem celulózy a hemicelulózy, a jader plodů mombínu červeného (zkratkou RMS), jakožto suroviny s vysokým obsahem ligninu, s cílem připravit vysoce mikroporézní-mesoporézní uhlíkatý materiál. Dodatečně byl studován i vliv jednotlivých parametrů přípravy/mikrovlnné pyrolýzy na složení pyrolýzního plynu.

V rámci přípravy uhlíkatých materiálů byl studován vliv: 1.) hmotnosti vsádky odpadní zemědělské suroviny RMS a CC (20 g *versus* 60 g), 2.) způsobu zajištění atmosféry dusíku v aparatuře (vsádkově *versus* průtočně 150 ml/min) a 3.) chemické aktivace odpadních zemědělských surovin  $\text{ZnCl}_2$  na fyzikálně-chemické vlastnosti připravených uhlíkatých materiálů. Byly rovněž studovány termochemické vlastnosti obou odpadních zemědělských surovin. Mikrovlnnou pyrolýzou byla připravena sada 16 uhlíkatých materiálů (8 biouhlů a 8 aktivních uhlíků), u kterých bylo podrobně prostřednictvím organické elementární analýzy, termogravimetrie, fyzisorpce dusíku při 77 K a Ramanovy spektroskopie studováno prvkové a chemické složení, texturní a strukturní vlastnosti. Kvalitativní složení pyrolýzního plynu bylo stanoveno pomocí plynové chromatografie.

Co se týče odpadních zemědělských surovin, bylo zjištěno, že obě odpadní suroviny mají podobné prvkové složení (tj. C ~ 44-46 hm.%, O ~ 47-50 hm.%, H ~ 6 hm.% a zanedbatelná množství N (0.1 hm.% CC) a S (0.3 hm.% RMS)). RMS a CC obsahují stejné množství fixního uhlíku (~19 hm.%) a prchavé hořlaviny (~74 hm.%), CC však obsahuje více popela (2,4 hm.%) a méně vlhkosti (5,4 hm.%) než RMS (popel ~0,3 hm.%, vlhkost 9,1 hm.%). Tyto výsledky korespondují se skutečností, že pyrolýzou CC zůstává více pevného zbytku než pyrolýzou RMS.

Uhlíkaté materiály připravené z RMS obsahují více C a H (C ~ 91 hm.%, H ~ 1,4 hm.% ) a méně O a N (O ~ 6,7 hm.%, N ~ 0,9 hm.%) než uhlíkaté materiály připravené z CC (C ~ 88 hm.%, H ~ 1,2 hm.%, O ~ 9,6 hm.%, N ~ 1.2 hm.%). Proximativní analýza uhlíkatých materiálů odhalila, že biouhly připravené z CC mají menší obsah fixního uhlíku a vyšší obsah popela než biouhly připravené z RMS. Přídavek aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$  k CC (jak v 20 g, tak 60 g vsádce) snižuje množství fixního uhlíku a zvyšuje množství prchavé hořlaviny v aktivním uhlíku. Toto svědčí o skutečnosti, že mikrovlnná pyrolýza CC s aktivátorem by mohla probíhat o pár minut déle, za účelem kompletního zpyrolyzování suroviny. Přídavek aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$  k RMS v 20 g vsádce snižuje množství fixního

uhlíku a zvyšuje množství prchavé hořlaviny, v 60 g vsádce snižuje množství fixního uhlíku a zvyšuje množství popela v aktivním uhlíku. Tyto vlastnosti svědčí o tom, že mikrovlnná pyrolýza 20 g vsádky RMS s aktivátorem by mohla probíhat o pár minut déle. U 60 g vsádky RMS s aktivátorem mikrovlnná pyrolýza sice probíhala dostatečnou dobu, ale dochází buď ke změnám ve struktuře aktivního uhlíku, nebo byl nedostatečně vymyt aktivátor, který následně tvoří anorganický popel. Způsob dávkování dusíku (vsádkově *versus* průtočně 150 ml/min) se na chemickém složení připravených uhlíkatých materiálů významně neprojevil.

Stanovené texturní vlastnosti uhlíkatých materiálů potvrzují, že biouhly jsou mikroporézní materiály s nehomogenní nízkopovrchovou sítí mesopórů/makropórů. Přídavek aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$  k obou surovinám přispívá k vytvoření rozsáhlé vysokopovrchové sítě mesopórů (zejména s velikostí  $< 20 \text{ nm}$ ) a zvětšení velikosti/šířky mikropórů v aktivním uhlíku. Aktivační činidlo  $\text{ZnCl}_2$  však nemá významný vliv na zvětšení objemu mikropórů. Lepší texturní vlastnosti vykazují biouhly připravené z CC, ale aktivní uhlíky připravené z RMS.

Strukturní vlastnosti (tj. míru grafitizace) uhlíkatých materiálů vlivem změn jednotlivých parametrů přípravy/mikrovlnné pyrolýzy pro jednotlivé odpadní suroviny lze zhodnotit rozdílně. Pro RMS chemická aktivace  $\text{ZnCl}_2$  a zvětšení hmotnosti vsádky z 20 g na 60 g přispělo k vyšší míře grafitizace uhlíkatých materiálů. Vliv atmosféry dusíku (vsádkově *versus* průtočně) se na míru grafitizace uhlíkatých materiálů tolik neprojevil. Pro CC vlivem kolísání výkonu magnetronu v průběhu experimentů, jehož výsledkem bylo ukončení provozu mikrovlnné trouby, nelze ohledně strukturních vlastností uhlíkatých materiálů učinit bohužel jednoznačné závěry.

Co se týče vlivu jednotlivých optimalizovaných parametrů přípravy/mikrovlnné pyrolýzy na kvalitu pyrolýzního plynu, bylo zjištěno, že přídavek aktivačního činidla  $\text{ZnCl}_2$  k obou surovinám vede ke zvýšení produkce  $\text{H}_2$  a snížení produkce  $\text{CH}_4$ . Změna hmotnosti zpracovávané vsádky surovin s aktivátorem (z 20 g na 60 g) se promítá do zvýšení produkce  $\text{CO}_2$  a snížení produkce  $\text{CO}$ .

S ohledem na texturní, strukturní a chemické vlastnosti všech připravených uhlíkatých materiálů lze konstatovat, že aktivní uhlíky připravené z 60 g vsádky RMS (bez ohledu na způsob zajištění atmosféry dusíku) se jeví být jako nejperspektivnější adsorbenty, např. pro sorpci těkavých organických látek jako je xylen. Z hlediska získávání syngasu ( $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ) je nejvhodnější pyrolyzovat obě odpadní zemědělské suroviny v mikrovlnném poli v 60 g vsádce za přídavku aktivátoru.

## 6 SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obrázek 1</b> Schéma teplotního profilu a směru přenosu tepla (a) konvekčního ohřevu a (b) mikrovlnného ohřevu [8].	7
<b>Obrázek 2</b> Schéma produkce biouhlu [13].	8
<b>Obrázek 3</b> Fotografie (a) plodů mombínu červeného a (b) odpadních jader plodů mombínu červeného [17].	10
<b>Obrázek 4</b> Fotografie (a) kukuřičného klasu a (b) odpadního klasu [18,20].	10
<b>Obrázek 5</b> Vliv (a) teploty a (b) velikosti částic zemědělského odpadu na výtěžek biouhlu [24].	14
<b>Obrázek 6</b> Ilustrace tvorby monovrstvy a multivrstvy kapilární kondenzací [33].	20
<b>Obrázek 7</b> Šest adsorpčních izoterm klasifikovaných podle IUPAC, $p/p_0$ – relativní tlak adsorbátu, $p_0$ – tlak nasycených par adsorbátu při teplotě měření [32].	20
<b>Obrázek 8</b> Fotografie odpadních zemědělských surovin: (a) jader plodů mombínu červeného (RMS) a (b) kukuřičného klasu (CC).	26
<b>Obrázek 9</b> Použité přístroje pro úpravu surovin: (a) mlýn M 20 IKA a (b) síťovačka Vibrating sieve shaker AS 200 basic.	26
<b>Obrázek 10</b> Fotografie mletí a síťování odpadní zemědělské biomasy RMS a CC.	27
<b>Obrázek 11</b> Fotografie nasítované odpadní zemědělské biomasy: (a) jader plodů mombínu červeného (RMS), velikostní frakce 0,4–1 mm a (b) kukuřičného klasu (CC), velikostní frakce 2–4 mm.	27
<b>Obrázek 12</b> Fotografie laboratorní aparatury pro mikrovlnnou pyrolýzu.	31
<b>Obrázek 13</b> Schéma laboratorní aparatury pro mikrovlnnou pyrolýzu.	31
<b>Obrázek 14</b> Přístroj 3Flex (Micromeritics, USA).	33
<b>Obrázek 15</b> Přístroj SDT 650 (TA Instruments, USA).	34
<b>Obrázek 16</b> Přístroj CHNS 628 (LECO, USA).	35
<b>Obrázek 17</b> TG křivky odpadní zemědělské biomasy CC a RMS.	37
<b>Obrázek 18</b> DTG křivky odpadní zemědělské biomasy CC a RMS.	38
<b>Obrázek 19</b> Produkty termického rozkladu odpadní zemědělské biomasy: (a) CC, (b) RMS.	40
<b>Obrázek 20</b> Prvkové složení připravených biouhlů a aktivních uhlíků ze zemědělské biomasy CC a RMS.	43

<b>Obrázek 21</b> (a) Naměřené adsorpčně-desorpční isotermy dusíku a vyhodnocené distribuce velikosti (b) mesopórů a makropórů a (c) mikropórů biouhlů a aktivních uhlíků připravených mikrovlnnou pyrolýzou 20 g vsádky CC.....	46
<b>Obrázek 22</b> (a) Naměřené adsorpčně-desorpční isotermy dusíku a vyhodnocené distribuce velikosti (b) mesopórů a makropórů a (c) mikropórů biouhlů a aktivních uhlíků připravených mikrovlnnou pyrolýzou 60 g vsádky CC.....	47
<b>Obrázek 23</b> (a) Naměřené adsorpčně-desorpční isotermy dusíku a vyhodnocené distribuce velikosti (b) mesopórů a makropórů a (c) mikropórů biouhlů a aktivních uhlíků připravených mikrovlnnou pyrolýzou 20 g vsádky RMS. ....	48
<b>Obrázek 24</b> (a) Naměřené adsorpčně-desorpční isotermy dusíku a vyhodnocené distribuce velikosti (b) mesopórů a makropórů a (c) mikropórů biouhlů a aktivních uhlíků připravených mikrovlnnou pyrolýzou 60 g vsádky RMS. ....	49
<b>Obrázek 25</b> Grafické znázornění složení pyrolýzního plynu. ....	51

## 7 SEZNAM TABULEK

<b>Tabulka 1</b> Elementární analýza pyrolýzního biouhlu získaného z kukuřičného řízku [21]....	11
<b>Tabulka 2</b> Porézní vlastnosti biouhlů z kukuřičného stonku získané za různých pyrolýzních podmínek v mikrovlnném poli [21].....	12
<b>Tabulka 3</b> Stanovení hemicelulózy, celulózy a ligninu v zemědělském odpadu [24]. ....	14
<b>Tabulka 4</b> Texturní vlastnosti studovaných aktivních uhlíků [29].....	17
<b>Tabulka 5</b> Přehled optimalizovaných podmínek. ....	29
<b>Tabulka 6</b> Výsledky termického rozkladu odpadní zemědělské biomasy, připravených biouhlů a aktivních uhlí, stanovené proximativní analýzou. ....	39
<b>Tabulka 7</b> Výsledky elementárního složení a strukturní vlastnosti použité biomasy, připravených biouhlů a aktivních uhlíků, stanovené organickou elementární analýzou a Ramanovou spektroskopií. ....	42
<b>Tabulka 8</b> Texturní vlastnosti připravených biouhlů a aktivních uhlíků, stanovené fyzikální adsorpcí dusíku při 77 K.....	44
<b>Tabulka 9</b> Složení pyrolýzního plynu získaného při přípravě jednotlivých uhlíkatých materiálů. ....	50

## 8 LITERATURA

- [1] PAVLÍK, Petr. *Pyrolýzní zpracování odpadního materiálu TETRA PAK*. 1. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2018. ISBN 978-80-248-4182-3.
- [2] CHEW, Kit, Shir CHIA, Wen CHIA, Wai CHEAH, Heli MUNAWAROH a Wee ONG. Abatement of hazardous materials and biomass waste via pyrolysis and co-pyrolysis for environmental sustainability and circular economy. *Environmental Pollution* [online]. 2021, (278) [cit. 2021-03-27]. ISSN 0269-7491. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749121004164>
- [3] FIEDOR, Jiří. *Odpadové hospodářství I: učební text*. Vyd. 1. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012. ISBN 978-80-248-2573-1.
- [4] HONUS, Ing. Stanislav. *Metoda zvýšení efektivity termických procesů v reaktorech pro energetické konverze: Method for increase in efficiency of thermo processes in reactors of energy conversion*. 1. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2012. ISBN 978-80-248-2746-9.
- [5] ANDĚL, Matouš. *PYROLYTICKÉ ZPRACOVÁNÍ ODPADŮ* [online]. České vysoké učení technické v Praze, 2016 [cit. 2021-03-27]. Dostupné z: [https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/66530/F2-BP-2016-Andel-Matous-Matous%20Andel\\_Bakalarska%20prace%282016%29-Pyrolyticke%20zpracovani%20odpadu.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/66530/F2-BP-2016-Andel-Matous-Matous%20Andel_Bakalarska%20prace%282016%29-Pyrolyticke%20zpracovani%20odpadu.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Bakalářská práce. Ústav procesní a zpracovatelské techniky, Fakulta strojní, České vysoké učení technické v Praze.
- [6] TRÁVNÍČEK, Petr. *Technologie zpracování biomasy za účelem energetického využití*. Vyd. 1. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2015. ISBN 978-80-7509-206-9.
- [7] LAM, Su a Howard CHASE. A Review on Waste to Energy Processes Using Microwave Pyrolysis. *Energies* [online]. 2012, 5(4209-4232) [cit. 2021-03-27]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1996-1073/5/10/4209#cite>
- [8] AO, Wenya, Jie FU, Xiao MAO et al. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2018, (92), 958-979 [cit. 2021-03-27]. ISSN 1364-0321. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118302818?via%3Dihub>



- [9] MENÉNDEZ, J., A. ARENILLAS, B. FIDALGO, Y. FERNÁNDEZ, L. ZUBIYARRETA, E. CALVO a J. BERNÚDEZ. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology* [online]. 2010, **1**(91), 1-8 [cit. 2021-03-27]. ISSN 0378-3820,. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382009002513>
- [10] BOUCHALOVÁ, Jana. *Výzkum možností použití biouhlu pro dekontaminaci půd*. 1. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2018. ISBN 978-80-248-4197-7.
- [11] ZHANG, Mengyang, Lin ZHANG, Muhammad RIAZ, Hao XIA a Cuncang JIANG. Biochar amendment improved fruit quality and soil properties and microbial communities at different depths in citrus production. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2021, (292) [cit. 2021-03-27]. ISSN 0959-6526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126062>
- [12] NZEDIEGWU, Christopher, Muhammed ARSHAD, Aman ULAH, M. NAETH a Scott CHANG. Fuel, thermal and surface properties of microwave-pyrolyzed biochars depend on feedstock type and pyrolysis temperature,. *Bioresource Technology* [online]. 2021, (320) [cit. 2021-03-27]. ISSN 0960-8524. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124282>
- [13] Schéma produkce biouhlu. In: *Biouhel.cz* [online]. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <http://biouhel.cz/wp-content/uploads/2014/02/Zakladni-schema-karbotech.png>,
- [14] PENA, Jenny, Audrey VILLOT a Claire GERENTE. Pyrolysis chars and physically activated carbons prepared from buckwheat husks for catalytic purification of syngas. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2020, (132) [cit. 2021-03-27]. ISSN 0961-9534. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953419303848>
- [15] XU, Zhihua, Zhenhua SUN, Yuwei ZHOU, Weifanf CHEN, Tianqi ZHANG, Yuanxing HUANG a Daofang ZHANG. Insights into the pyrolysis behavior and adsorption properties of activated carbon from waste cotton textiles by FeCl<sub>3</sub>-activation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2019, (582) [cit. 2021-03-29]. ISSN 0927-7757. Dostupné z: doi:123934
- [16] *Spondias purpurea* (Mombín červený). *Rostliny.net* [online]. 2007-2021 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: [https://www.rostliny.net/rostlina/Spondias\\_purpurea#.YIHmN2czY2w](https://www.rostliny.net/rostlina/Spondias_purpurea#.YIHmN2czY2w)
- [17] CRUZ, Gerardo, Minna PIRILLA, Lenka MATĚJOVÁ, Kaisu AINASSAARI, Jose

- SOLIS, Radek FAJGAR, Olga ŠOLCOVÁ a Ritta KEISKI. Two Unconventional Precursors to Produce ZnCl<sub>2</sub>-Based Activated Carbon for Water Treatment Applications. *Wiley Online Library: Chemical Engineering and Technology* [online]. 2018 [cit. 2021-04-29]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ceat.201800150>
- [18] Kukuřice setá. *Národní zemědělské muzeum, s. p. o.* [online]. Ministerstvo zemědělství, 2021 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.nzm.cz/co-roste-na-poli/kukurice-seta>
- [19] SALEMA, Arshad, Muhamed AFZAL a Lyes BNNAMOUN. Pyrolysis of corn stalk biomass briquettes in a scaled-up microwave technology. *Bioresource Technology* [online]. 2017, **233**, 353-362 [cit. 2021-04-22]. ISSN 0960-8524. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.113>
- [20] Kukuřičný klas. In: *Čupr bedýnky* [online]. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.bedynky.inshop.cz/kukuricny-klas>
- [21] ZHU, Lei, Hanwu LEI, Lu WANG et al. Biochar of corn stover: Microwave-assisted pyrolysis condition induced changes in surface functional groups and characteristics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2015, **115**, 149-156 [cit. 2021-04-22]. ISSN 0165-2370. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.07.012>
- [22] BISWAS, Bijoy, Nidhi PANDEY, Yashasvi BISHT, Rawel SINGH, Jitendra KUMAR a Thallada BHASKAR. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresource Technology* [online]. 2017, **237**, 57-63 [cit. 2021-04-22]. ISSN 0960-8524. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.046>
- [23] LIU, Xuan, Yang ZHANG, Zifu LI, Rui FENG a Yaozhong ZHANG. Characterization of corncob-derived biochar and pyrolysis kinetics in comparison with corn stalk and sawdust. *Bioresource Technology* [online]. 2014, **170**, 76-82 [cit. 2021-04-25]. ISSN 0960-8524. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.077>
- [24] DEMIRBAS, Ayhan. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2004, **72**(2), 243-248 [cit. 2021-04-25]. ISSN 0165-2370. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.003>
- [25] CRUZ, Gerardo Juan Francisco, Lenka MATĚJOVÁ, Minna PIRILA a et AL. A Comparative Study on Activated Carbons Derived from a Broad Range of Agro-

industrial Wastes in Removal of Large-Molecular-Size Organic Pollutants in Aqueous Phase. *Water Air Soil Pollut* [online]. 2015, **226**(214), 1-15 [cit. 2021-03-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2474-7>

- [26] TSAI, W.T., C.Y. CHANG a S.L. LEE. A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation,. *Bioresource Technology* [online]. 64, 1998, (3), 211-217 [cit. 2021-03-28]. ISSN 0960-8524. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852497001685>
- [27] RAHMA, Nur, Asih KUNIASARI, Yoyok PAMBUDI, His BINTANG, Anne ZULFIA a Chairul HUDAYA. Characteristics of Corncob-Originated Activated Carbon Using Two Different Chemical Agent. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering* [online]. 2019, **622**(1), 1-7 [cit. 2021-03-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/622/1/012030>
- [28] CRUZ, Gerardo, Minna PIRILA, Lenka MATĚJOVÁ, Kaisu AINASSAARI, Jose SOLIS, Radek FAJGAR, Olga ŠOLCOVÁ a Riitta KEISKI. Two Unconventional Precursors to Produce ZnCl<sub>2</sub>-Based Activated Carbon for Water Treatment Applications. *Chemical Engineering & Technology* [online]. 2018, **8**(41), 1649-1659 [cit. 2021-03-28]. ISSN 0930-7516. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/ceat.201800150>
- [29] CRUZ, Gerardo Juan Francisco, Lenka KUBOŇOVÁ, Dorian AGUIRRE et al. Activated Carbons Prepared from a Broad Range of Residual Agricultural Biomasses Tested for Xylene Abatement in the Gas Phase. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2017, **5**(3), 2368–2374 [cit. 2021-03-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02703>
- [30] GRÝCOVÁ, Barbora, Adrian PRYSZCZ, Pavel LEŠTINSKÝ a Kateřina CHAMRADOVA. Influence of potassium hydroxide and method of carbonization treatment in garden and corn waste microwave pyrolysis. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2018, **118**, 40-45 [cit. 2021-04-29]. ISSN 0961-9534. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.07.022>
- [31] PECHOŠEK, Jiří. *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci, 2010 [cit. 2021-03-29]. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>. Obecný úvod

do problematiky. Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci.

- [32] SCHNEIDER, Petr. *Textura porézních látek* [online]. Ústav chemických procesů AV ČR Praha, 2007 [cit. 2021-03-28]. Dostupné z: <https://adoc.pub/textura-poreznich-latek.html>. Učební text pro doktorské studium. Ústav chemických procesů AV ČR.
- [33] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [34] POLANSKÝ, R. Teorie a praxe termogravimetrické analýzy. *Electroscope* [online]. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, 2008, (1), 1-6 [cit. 2021-03-28]. ISSN 1802 - 4564. Dostupné z: <https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/449/1/r1c1c5.pdf>
- [35] Laboratoř organické elementární analýzy. *Centrální laboratoře VŠCHT PRAHA* [online]. 2014 [cit. 2021-04-29]. Dostupné z: <https://clab.vscht.cz/oea>
- [36] TOMŠEJOVÁ, Kateřina. *Mechy jako biomonitory atmosférické depozice dusíku v Ostravsko- Karvinské aglomeraci: Mosses as biomonitors of atmospheric deposition of nitrogen in Ostrava- Karviná region* [online]. VŠB- Technická univerzita Ostrava, 2016 [cit. 2021-04-29]. Dostupné z: [http://dspace5.vsb.cz/bitstream/handle/10084/114623/TOM0214\\_FMMI\\_B3909\\_2805\\_R001\\_2016.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://dspace5.vsb.cz/bitstream/handle/10084/114623/TOM0214_FMMI_B3909_2805_R001_2016.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Bakalářská práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Ing. Irena Pavlíková.
- [37] Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Biomass. *Leco Empowering results* [online]. 2019 [cit. 2021-04-29]. Dostupné z: [https://eu.leco.com/images/Analytical-Application-Library/CHN628\\_BIOMASS\\_203-821-510.pdf](https://eu.leco.com/images/Analytical-Application-Library/CHN628_BIOMASS_203-821-510.pdf)
- [38] ČECH BARABASZOVÁ, Karla. *Vybrané instrumentální metody analýzy materiálů a nanomateriálů*. Vyd. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-810-6.
- [39] PERTILE, Eva a Vladimír ČABLÍK. *Instrumentální metody analýzy*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2006. ISBN 80-248-1049-2.
- [40] PRAUS, Petr a Jiřina VONTOROVÁ. *Analytická chemie II*. 1. vydání. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2015. ISBN 978-80-248-3734-5.
- [41] BRUNAUER, Stephen, P.H. EMMETT a Edward TELLER. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1938,

60(2), 309-319 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

- [42] BARRETT, Elliot, Leslie JOYNER a Paul HALENDA. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *American Chemical Society* [online]. J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**(1), 373-380 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- [43] ROBERTS, B. F. A procedure for estimating pore volume and area distributions from sorption isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 1967, **2**(23), 266-273 [cit. 2021-04-20]. ISSN 0021-9797. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(67\)90111-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(67)90111-7)
- [44] HORVÁTH, Géza a Kunitaro KAWAZOE. METHOD FOR THE CALCULATION OF EFFECTIVE PORE SIZE DISTRIBUTION IN MOLECULAR SIEVE CARBON. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* [online]. 1983, **16**(6), 470-475 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1252/jcej.16.470>
- [45] MORÁN, J.I., V.A. ALVAREZ a V.P. CYRAS. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* [online]. 2008, **15**, 149-159 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9145-9>
- [46] PHUAKPUNK, Kiattikhon, Benjapon CHALERMSINSUWAN a Suttichai ASSAABUMRUNGRAT. Pyrolysis Kinetic Analysis of Biomasses: Sugarcane Residue, Corn Cob, Napier Grass and their Mixture. *Environment, Energy and Natural Resources* [online]. 2020, **24**(4), 1-13 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://doi.org/10.4186/ej.2020.24.4.19>